ORSAY
n° d'ordre : 3155

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR 3° CYCLE

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Melle HALBERSTADT Nadine

SUJET : DISSOCIATION LASER DES COMPLEXES DE VAN DER WAALS D'UNE MOLECULE POLYATOMIQUE EN JET SUPERSONIQUE

soutenue le 16 FEVRIER 1982 devant la Commission d'examen

MM. DURUP Président

LEHMANN

LEFEBVRE

BAUDON

LOMBARDI

Ce document doit être remis à l'étudiant à l'issue de la soutenance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0010

ORSAY
n° d'ordre : 3155

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR 3° CYCLE

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Melle HALBERSTADT Nadine

SUJET : DISSOCIATION LASER DES COMPLEXES DE VAN DER WAALS D'UNE MOLECULE POLYATOMIQUE EN JET SUPERSONIQUE

soutenue le 16 FEVRIER 1982 devant la Commission d'examen

MM. DURUP Président

LEHMANN

LEFEBURE

BAUDON

LOMBARDI

Ce document doit être remis à l'étudiant à l'issue de la soutenance.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Photophysique Moléculaire à Orsay. Je remercie M^{r} Leach de m'y avoir accueillie.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr Tramer pour m'avoir incitée à travailler avec J. A. Beswick et B. Soep, ce qui a permis une collaboration très fructueuse, et pour son assistance bienveillante.

Je suis reconnaissante à MM. les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette thèse.

Merci à B. Soep pour m'avoir patiemment guidée dans mes premiers pas d'expérimentateur.

Merci à J. A. Beswick pour son enthousiasme sur la collaboration théorie-expérience, qu'il a su me faire partager, et pour son soutien efficace de tous les instants.

Merci aussi à C. Jouvet, à qui je dois la réussite des expériences sur le deutérium.

C. Cossart Magos a bien voulu me faire partager son expérience sur le calcul des modes normaux, et je l'en remercie.

Enfin, je ne saurais trop exprimer ma reconnaissance à tous ceux sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour:

O. Benoist d'Azy qui a reproduit tous les spectres, avec la dextérité qu'on lui connaît,

J. Lefèvre qui a dessiné en un temps record tous les schémas et attributions de spectres,

Mmes Calvet et Pillet qui ont tapé le manuscrit avec digilence,

Mmes Duchassaing et Surmonne qui ont assuré la frappe des articles,

et tous ceux que j'omets de citer, mais dont le soutien m'a été d'une grande valeur.

RESUME

Cette thèse est consacrée à une étude expérimentale et théorique du processus de prédissociation vibrationnelle dans une molécule de Van der Waals.

Du point de vue expérimental, j'ai étudié les complexes de la molécule de glyoxal ($C_2H_2O_2$) avec divers atomes de gaz rare (He, Ne,Ar), et aussi avec H_2 et D_2. L'expérience a été réalisée dans un jet supersonique, et les molécules de Van der Waals formées dans la détente ont été excitées par un laser pulsé, accordable dans le visible. Différents modes de vibration ont pu ainsi être atteints dans le premier état électronique singulet excité du glyoxal complexé, ce qui provoque la dissociation. L'état vibrationnel du fragment glyoxal, toujours électroniquement excité, est déterminé par son spectre de fluorescence.

Au cours de ce travail, j'ai mis en évidence, et ce, pour la première fois d'une façon directe, la compétition entre divers canaux de fragmentation. Le comportement du système est fortement non-statistique.

Du point de vue théorique, je me suis interrogée sur le problème des descriptions diabatique/adiabatique de la dynamique de la prédissociation vibrationnelle : la première est celle utilisée traditionnellement, parce qu'elle permet des calculs plus simples, mais la deuxième semblait à priori

plus adéquate. J'ai pu montrer sur un modèle simple que, sauf pour les systèmes à fort couplage, le traitement diabatique donne des résultats très satisfaisants.

J'ai donc choisi d'utiliser ce traitement pour étudier la prédissociation vibrationnelle dans les complexes du glyoxal. Ceci m'a permis d'analyser les principaux résultats des expériences, de faire un certain nombre de prédictions et de proposer des prolongements expérimentaux et théoriques à ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE p 1

THEORIE DE LA PREDISSOCIATION VIBRATIONNELLE p 15

Introduction p 15

Description classique p 18

Description quantique p 25

approximation diabatique p 26
approximation adiabatique p 33

Extension du calcul diabatique aux complexes formés d'une molécule polyatomique et d'un atome X p 36

Choix du potentiel d'interaction p 39

Annexe 1: calcul de la section efficace du processus $|g,v_o,\ell_o\rangle \xrightarrow{k_o\ell_o} |s;v,\varepsilon\rangle$ p 43

Annexe 2: article "The photodissociation of van der Waals molecules: adiabatic treatment" p 47

SPECTROSCOPIE DU GLYOXAL p 81

Choix du glyoxal p 81

Structure du glyoxal p 81

La transition S_o S_1 p 85

Croisement intersystème; phosphorescence p 87

DISPOSITIF EXPERIMENTAL p 89

Introduction p 89

La source lumineuse p 91

Le jet libre p 92

Détection optique p 99

Montage électronique p 100

RESULTATS EXPERIMENTAUX p 103

Introduction p 103

Fluorescence du glyoxal non complexé p 105

Complexes glyoxal-H_2 et glyoxal-D_2 p 111

Complexes glyoxal-Argon p 126

Complexes glyoxal-Hélium p 133

Complexes glyoxal-Néon p 137

Dimère du glyoxal p 142

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX p 145

Introduction p 145

Discussion des énergies de liaison et des couplages p 146

Interprétation des pics satellites comme une progression vibrationnelle de la liaison van der Waals p 148

Progression vibrationnelle pour glyoxal-D_2 p 153

Calcul des intensités relatives des raies du complexe glyoxal-H_2 p155

Effet isotopique sur les rapports de branchements p 157

Voies de prédissociation: sélectivité p 163

CONCLUSION p 173

APPENDICE 1 Théorie des groupes appliquée à la molécule de glyoxal p 177

APPENDICE 2 Transitions électroniques permises, transitions induites par effet Herzberg Teller p 185

APPENDICE 3 Détermination des coordonnées normales du glyoxal p 197

INTRODUCTION GENERALE

Redistribution vibrationnelle

La prédissociation vibrationnelle est un cas particulier de la redistribution intra-moléculaire de l'énergie, qui s'accompagne de la rupture d'une liaison. L'étude de ce phénomène est d'un grand intérêt, en particulier pour établir les limites d'application des théories statistiques de la redistribution de l'énergie vibrationnelle, lesquelles sont très fréquemment utilisées pour décrire et interpréter des réactions chimiques unimoléculaires. Les complexes Van der Waals offrent un exemple pratiquement unique et non ambigü de prédissociation vibrationnelle. La compréhension de l'échange d'énergie dans ces molécules pourrait donc permettre d'élucider la nature de ce processus de relaxation, qui est fondamental.

Interactions intermoléculaires

De plus, la liaison Van der Waals est intéressante en elle-même, car elle est responsable de phénomènes importants : la déviation des gaz réels par rapport aux gaz parfaits (réf. 1), en particulier à basse température et à haute pression, la condensation d'atomes et de molécules qui amorce la liquéfaction ou la cristallisation (réf. 2), les interactions intermoléculaires en général (réf. 3). La nature microscopique de ces interactions a été traditionnellement déduite de mesures de propriétés macrocoscopiques, comme les coefficients de transport (réf. 1). Cependant, même dans les cas simples (atome-

atome, atome-molécule diatomique) où les propriétés macroscopiques peuvent être calculées à partir d'un modèle choisi d'interaction intermoléculaire, le fait que dans ce calcul interviennent plusieurs moyennes statistiques ne permet pas de conclure à l'unicité du potentiel trouvé. D'autre part, les propriétés macroscopiques étant souvent déterminées soit par les interactions répulsives à courte distance, soit par la partie attractive à longue distance en R^{-6} , le potentiel pourra permettre de bien les reproduire tout en n'étant pas une bonne représentation de la partie intermédiaire qui correspond au puits, où des états liés ou quasi-liés peuvent exister.

Il a donc été nécessaire, pour étudier ces interactions en détail, de procéder à des expériences plus fines : études d'élargissement de raies dans des collisions élastiques, de sections efficaces ou de temps de relaxation dans des collisions inélastiques. Ces expériences sont beaucoup plus fines, mais il n'en reste pas moins qu'entre les quantités mesurées et les potentiels intermoléculaires interviennent des moyennes faites sur le paramètre d'impact, sur l'orientation relative des partenaires et sur l'énergie cinétique, et encore une fois l'analyse est difficile. Une solution est apportée par les études en jet et faisceaux moléculaires, où l'énergie cinétique et l'état initial des partenaires de collision sont mieux définis, ce qui a permis d'acquérir une très bonne

connaissance des potentiels interatomiques et même intermoléculaires de certains systèmes (réf. 4).

Complexes collisionnels

Il reste toutefois un domaine pratiquement inaccessible à ces expériences : c'est l'observation directe des résonances de Feshbach, correspondant aux états quasi liés des complexes collisionnels (qui peuvent être des intermédiaires réactionnels). La largeur estimée de ces résonances est très en dessous de la résolution en énergie accessible avec des faisceaux moléculaires, et leur observation dans des expériences de collision est réduite à celle d'effets indirects sur les distributions angulaires. Or ces complexes collisionnels sont des molécules de Van der Waals excitées : leur dissociation correspond donc à une demi-collision, avec l'avantage que l'orientation relative des partenaires, leur énergie et le paramètre d'impact sont mieux définis.

D'ailleurs, cette correspondance entre collision et demi-collision peut être mise à profit pour mieux comprendre la relaxation vibrationnelle par collision. En effet, prenons l'exemple d'un atome X projeté sur une molécule diatomique B-C, laquelle se trouve dans un état vibrationnel v. Le processus étudié dans cette expérience est le suivant :

$$X + B\text{-}C\ (v) \rightarrow X + B\text{-}C\ (v'),$$

qui, si v' est inférieur à v, représente une désexcitation vibrationnelle de la molécule B-C. Le processus de prédissociation vibrationnelle, qui correspond à :

$$X \ldots B\text{-}C\ (v) \rightarrow X + B\text{-}C\ (v')$$

est en fait une demi-collision. Or les couplages responsables de ces deux désexcitations sont les mêmes, avec l'avantage, pour la prédissociation vibrationnelle, d'une géométrie mieux définie.

Il est évidemment intéressant de pouvoir comparer les résultats d'expériences de collision avec ceux d'expériences de prédissociation vibrationnelle, particulièrement pour les polyatomiques.

Intérêt des études sur la prédissociation vibrationnelle d'une molécule de Van der Waals

En résumé, l'étude de la prédissociation vibrationnelle d'une molécule de Van der Waals est intéressante pour les raisons suivantes :

- elle nous renseigne sur l'échange et la redistribution de l'énergie vibrationnelle dans les systèmes moléculaires.

- elle peut être utile à l'élucidation de processus dans lesquels sont impliquées les molécules de Van der Waals : certaines réactions de recombinaison à trois corps (réf. 2), l'attachement électronique évaporatif (réf. 5), la relaxation vibrationnelle à basse température (réfs. 6 et 7) et la relaxation du spin (réf. 8), l'absorption et l'émission infrarouge dans l'atmosphère

(réf. 9).

- comme certaines expériences récentes tendent à le suggérer (réf. 10), elle peut apporter des informations sur la relaxation des molécules piégées dans des matrices ou des liquides.

- elle est aussi très voisine de la prédissociation vibrationnelle dans les systèmes à liaison hydrogène. Or l'étude dynamique de ces systèmes est d'une grande importance. En 1946, (réf. 11), Stepanov suggéra que la prédissociation vibrationnelle pouvait contribuer de manière significative à la largeur des bandes dans l'infrarouge de complexes du type XH ...Y, où X et Y sont des molécules polyatomiques. Plusieurs investigateurs ont considéré ce problème du point de vue théorique (réfs. 12 et 13) : ils en ont conclu que la prédissociation vibrationnelle ne devait pas être importante pour ces systèmes. Cependant, leurs modèles ne tenaient pas compte de la nature polyatomique des partenaires de la liaison, et par conséquent la question reste toujours ouverte,tant du point de vue théorique qu'expérimental.

Problème posé aux expérimentateurs

A la simplification que ces molécules de Van der Waals apportent dans l'étude théorique des phénomènes énumérés ci-dessus, correspond une certaine sophistication expérimentale. En effet, un problème se pose : c'est celui de la concentration de ces molécules, car à cause de leur énergie de liaison très faible, elles sont instables vis-à-vis des collisions. Par exemple, l'Argon à 100° K sous

1 atm contient seulement 1 % de Ar_2.

Certaines molécules, dont l'énergie de liaison est plus grande, peuvent être en concentration suffisante pour être étudiées : c'est le cas de dimères à liaison hydrogène, comme $(HF)_2$ et $(HCl)_2$, qui ont été analysés par spectroscopie infra-rouge.

Une autre possibilité est d'élever la pression, mais cela augmente l'élargissement des raies par collisions : pour pouvoir observer les raies du complexe, cet élargissement doit rester inférieur à la différence d'énergie entre niveaux. A température ordinaire apparaît une complication supplémentaire, car les molécules de Van der Waals ont en général des constantes de rotation petites et un grand nombre de modes de vibration de basse fréquence : elles ont donc un grand nombre de niveaux peuplés dans l'état de départ, ce qui rend les spectres très denses. Toutefois, cette étude est possible dans certains cas particuliers, comme celui de X... H_2 où X est un atome de gaz rare ; pour ce type de complexes, des informations très précises ont été obtenues (réf. 14).

Une autre approche est d'abaisser la température, mais la condensation en liquide ou en solide impose rapidement une limite : cette technique n'est applicable qu'aux systèmes dont la tension de vapeur reste importante à très basse température.

Solution : le jet supersonique

Une solution élégante à ce problème consiste à former les molécules de Van der Waals dans une détente supersonique (réf. 15).

Dans un jet supersonique, un gaz contenu dans un réservoir à haute pression P_o et température T_o est détendu à travers une tuyère de diamètre D dans une enceinte maintenue à basse pression. Si le diamètre D est petit devant le libre parcours moyen des particules dans le réservoir, alors le jet est effusif, et la distribution des vitesses et de l'énergie interne y est la même à peu de chose près qu'à l'intérieur du réservoir, parce-que le trou ne crée pas une perturbation suffisante pour modifier l'état du gaz. En revanche, si D est beaucoup plus grand que le libre parcours moyen, les particules au voisinage du trou ressentent une forte pression d'un côté, qui provient des collisions avec les particules du réservoir, et qui n'est plus compensée par la paroi : il s'ensuit un mouvement d'ensemble qui échappe au réservoir, les particules les plus rapides entraînant les plus lentes et celles-ci ralentissant celles-là. De plus, celles dont le vecteur n'est pas bien orienté échappent au jet. Les vitesses à la sortie du jet s'uniformisent, ce qui signifie que la température, mesure de la largeur de la distribution des vitesses relatives, est plus basse. Il y a donc eu transformation d'un mouvement chaotique en un mouvement d'ensemble : ceci est l'explication qualitative du phéno-

mène de refroidissement.

Relaxation vibrationnelle et rotationnelle dans une détente

Tout ce qui précède décrit l'écoulement d'un gaz monoatomique. Pour un gaz moléculaire, les collisions entre molécules ont un effet supplémentaire : du fait de l'uniformisation des vitesses, elles se font à énergie cinétique faible ("collisions froides") et sont efficaces pour relaxer les états rotationnels et vibrationnels. Cette relaxation est partielle, et la rotation est mieux relaxée que la vibration. Les distributions de population ne sont pas boltzmanniennes, mais peuvent être décrites par le paramètre température de la fonction de Boltzmann qui les approche le mieux, avec :

$$T_{translation} < T_{rotation} < T_{vibration}$$

Dans les conditions usuelles des jets supersoniques, $T_{rotation}$ est de l'ordre de 1K, $T_{vibration}$ de l'ordre de 100 K.

Formation des molécules de Van der Waals

Un autre effet de la détente est la formation de molécules de Van der Waals stables, qui se produit dans une région intermédiaire. En effet, pour les former, des collisions à trois ou plusieurs particules sont nécessaires. Dans la région voisine de la tuyère, de telles collisions se produisent mais elles sont encore trop énergétiques par rapport à l'énergie de liaison des complexes, et par conséquent les complexes qui se forment sont dissociés par d'autres collisions. En revanche,

loin de la tuyère (x/D > 10), le nombre de collisions à trois corps est trop faible pour en former. Mais il existe une région intermédiaire où le nombre de collisions intermoléculaires est suffisant pour créer les complexes et l'énergie de ces collisions trop faible pour les dissocier.

Spectroscopie

Une fois formées, les molécules Van der Waals peuvent ensuite être étudiées par différentes techniques spectroscopiques : fluorescence induite par laser, excitation infrarouge suivie de détection par spectrométrie de masse ou bolométrique, résonance électrique ou magnétique, etc.

Résonance électrique ou magnétique

C'est ainsi que Klemperer et son groupe (réf. 16) ont étudié la structure et le moment dipolaire électrique du dimère de HF et des molécules telles que Ar-HCl, Ar-ClF, Ar-COS, etc ... par des techniques de résonance électrique ou magnétique.

Spectroscopie dans le visible: gaz rare diatomique X ... I_2

Dans le domaine optique, Wharton, Levy et col. (réf.17) ont mené des études expérimentales détaillées, en jets supersoniques, sur la prédissociation vibrationnelle des triatomiques X ... I_2, avec X ≡ He, Ne, Ar. Par spectroscopie laser, ils ont pu déterminer les durées de vie de ces molécules après excitation de I_2 dans l'état électronique $B^3\pi$ ainsi que la distribution vibrationnelle finale des fragments.

Le processus étudié était donc :

$$X \ldots I_2^*(v) \rightarrow X + I_2^*(v') \quad v' = v-1, v-2, \ldots$$

et les résultats expérimentaux ont été les suivants :

1. La prédissociation vibrationnelle a une constante de temps d'une centaine de picosecondes environ (pour v compris entre 10 et 30), ce qui représente de plusieurs centaines à un millier de vibrations de I_2. Autrement dit, bien que la molécule ait acquis par excitation photonique une énergie de vibration plusieurs fois supérieure à l'énergie de dissociation du complexe, elle vibre encore des centaines de fois avant que cette énergie ne se soit déversée dans la liaison Van der Waals en quantité suffisante pour la rompre. Ceci donne une idée quantitative de la vitesse de l'échange d'énergie vibrationnelle entre les deux liaisons.

2. La durée de vie du complexe He ... I_2^* décroît de manière quadratique en fonction du nombre quantique de vibration v.

3. La prédissociation de ce complexe donne $I_2^*(v'=v-1)$ à plus de 90 % : en d'autres termes, la molécule cède un seul quantum de vibration à la liaison Van der Waals. Pour Ne ... I_2^* et Ar .. I_2^*, plusieurs quanta sont nécessaires.

Les complexes de I_2 constituent maintenant un exemple très bien connu de prédissociation vibrationnelle. Par contre, il reste beaucoup à apprendre sur le même processus mais concernant les complexes d'une molécule polyatomique, par exemple avec un atome de gaz rare. Ce cas est particulièrement intéressant , parce qu'en plus de perdre simplement un quantum de la vibration excitée, une polyatomique peut aussi échanger ce quantum contre un d'une autre vibration moins énergétique :

$$X\ldots M^*(0,0,\ldots,1,\ \ldots,0,\ \ldots,0) \rightarrow X + M^*(0,0,\ldots,0,\ \ldots,1,\ldots 0)$$

où $M(n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots,n_j,.,n_N)$désigne la molécule polyatomique M dans l'état vibrationnel où les modes normaux $(\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_i,\ldots,\nu_j,\ldots,\nu_N)$ ont pour nombre d'occupation $(n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots,n_j,\ldots,n_N)$. Ce processus où la différence d'énergie entre ν_i et ν_j est utilisée pour dissocier le complexe, ne peut pas se produire pour une molécule diatomique. En revanche, pour une polyatomique qui possède un grand nombre de modes de vibration, plusieurs processus de ce type peuvent entrer en compétition, et il serait intéressant de les comparer. Malheureusement, l'information dans ce domaine est très incomplète : elle provient essentiellement de deux catégories d'expériences :

- prédissociation vibrationnelle dans un état électronique excité. Des résultats ont été ainsi obtenus con-

cernant la tétrazine (réf. 18) et d'autres molécules organiques (réf. 17), mais ils restent très fragmentaires.

- prédissociation vibrationnelle dans l'état fondamental : il s'agit alors d'expériences dans l'infrarouge, qui ont été menées sur les dimères $(N_2O)_2$(réf.19) $(NH_3)_2$ (réf. 20), $(C_2H_4)_2$ (réf. 21), $(H_2O)_2$ (réf. 22) et $(C_6H_6)_2$ (réf. 23). Il a été conclu à l'existence de prédissociation vibrationnelle, mais l'état des fragments n'a pas été sondé, à l'exception de $(H_2O)_2$ où leur distribution angulaire laisse supposer qu'ils sont excités vibrationnellement, et de $(C_6H_6)_2$, où leur énergie translationnelle a été déterminée.

Il reste donc beaucoup à faire dans ce domaine sur le plan expérimental, pour bien comprendre ces processus.

Du point de vue théorique, un certain nombre de travaux ont été réalisés ces dernières années (réf. 24). J'ai déjà cité plus haut ceux de Robertson et Coulson (réf. 12) sur la prédissociation vibrationnelle dans les molécules à liaison hydrogène : dans leurs calculs, ils utilisent un modèle atome-diatome, qui ne tient pas compte de la nature polyatomique des partenaires. Ewing (réf. 13) a utilisé le même principe. Beswick et Jortner (réf. 25) ont surtout travaillé sur les expériences de Levy et coll. qui concernaient les complexes $X...I_2$: ils ont effectué des calculs quantiques approchés et exacts pour des con-

figurations géométriques fixes (linéaires ou perpendiculaires). Beswick et Delgado-Barrio (réf. 26) ont étudié l'effet des rotations en faisant varier la géométrie.

Si une molécule polyatomique est engagée dans un complexe, elle est en général décrite par une diatomique ou même par un atome. Seuls deux travaux récents, celui de Beswick et Jortner (réf. 27), et celui de Ewing (réf.28) tiennent véritablement compte de sa nature polyatomique. Ils ont été appliqués au dimère $(N_2O)_2$, et leur conclusion est que l'échange d'un quantum de la vibration initialement excitée pour un quantum d'une vibration d'énergie inférieure, peut entrer en compétition avec la perte simple de ce quantum pour provoquer la dissociation. Ce résultat n'avait pas reçu de confirmation expérimentale jusqu'aux études menées récemment sur les dimères de l'eau (réf. 22) et du benzène (réf. 23) qui semblent montrer que cette compétition existe effectivement dans ces deux cas.

Choix du sujet

Toutes ces considérations amènent le choix du sujet de cette thèse : l'étude de la prédissociation vibrationnelle dans les complexes Van der Waals formés d'une molécule polyatomique et d'un atome de gaz rare ou d'une petite molécule simple comme H_2.

Le choix du glyoxal comme molécule polyatomique a été guidé essentiellement par des raisons pratiques :

- il peut être excité facilement, au moyen d'un laser à colorant, vers divers états vibrationnels du premier état électronique excité singulet.

- son rendement de fluorescence est bon, ce qui permet d'étudier la distribution vibrationnelle finale des fragments par l'analyse spectrale de leur fluorescence

- sa spectroscopie a été bien étudiée,

- des expériences antérieures de Jouvet et Soep (réf.29) ont montré que l'observation de ses complexes avec l'hélium et avec l'argon étaient relativement facile dans une détente libre,

- et c'est une molécule polyatomique relativement petite, ce qui devrait permettre de pousser l'analyse théorique assez loin.

Plan

Dans la première partie de cette thèse, je présente la description théorique des phénomènes de prédissociation vibrationnelle : je commence par le problème du choix du modèle, diabatique ou adiabatique, sur un cas simple atome-diatome. Ensuite, je présente la généralisation du traitement adopté au cas des polyatomiques.

Dans la deuxième partie, je décris le montage expérimental, la spectroscopie du glyoxal et le résultat des expériences

La troisième partie est consacrée à l'analyse théorique des résultats.

La détermination des coordonnées normales du glyoxal, qui est nécessaire à cette anlyse, est présentée en appendice.

THEORIE DE LA PREDISSOCIATION VIBRATIONNELLE

Introduction

Dans ce chapitre, je me propose d'étudier du point de vue théorique la prédissociation vibrationnelle des complexes van der Waals d'une molécule polyatomique avec différents partenaires.

Un certain nombre de traitements théoriques de la prédissociation vibrationnelle ont été présentés dans la littérature ces dernières années (réf 24). Ils ont été appliqués à des problèmes de largeur de raies des molécules à liaison hydrogène (réf 12-13), à des molécules van dér Waals triatomiques (réf 25) ainsi qu'à des dimères de diatomiques (réf 24) et de triatomiques (réf 27-28)

Dans ces travaux, la description d'ordre zéro est "diabatique". Précisons la signification de ce terme dans le cas le plus simple : un complexe van der Waals formé d'un atome de gaz rare X et d'une molécule diatomique BC. Le traitement diabatique suppose que la fonction d'onde de la molécule BC n'est pas modifiée par la présence de l'atome de gaz rare X. La fonction d'onde à l'ordre zéro est donc :

$$\Psi^{\circ} = \phi(R)\ \chi(Q)$$

où $\chi(Q)$ est la fonction d'onde de la molécule BC isolée et $\phi(R)$ décrit le mouvement de X par rapport au centre de masse de BC, gelée à sa configuration d'équilibre.

La question qui se pose alors naturellement est la suivante : un traitement adiabatique, qui tient compte de l'influence de la liaison van der Waals sur l'énergie potentielle de chacun des partenaires, ne serait-il pas plus satisfaisant ?

Dans un tel traitement, la fonction d'onde à l'ordre zéro serait :

$$\Psi^\circ = \phi(R)\ \chi(Q;R)$$

où le ; dénote que χ ne dépend que paramétriquement de R.

Pour répondre à cette question liminaire, nous nous sommes inspirés du traitement adiabatique de Eno et Balint-Kurti (réf 30) pour les collisions entre un atome et une molécule diatomique. Nous avons ensuite comparé les résultats des traitements diabatique et adiabatique pour le cas d'une molécule van der Waals triatomique linéaire. Le calcul adiabatique, qui tient compte de plus de termes, est plus compliqué, mais sur aucun des exemples traités nous n'avons trouvé de différence importante avec le résultat du calcul diabatique. C'est pourquoi nous avons choisi ce dernier, qui allège les calculs, pour la description des complexes d'une molécule polyatomique.

Le plan de ce chapitre est le suivant : dans la première partie, j'introduis le phénomène de prédissociation vibrationnelle par une description classique qui a l'avantage d'être très intuitive. Ensuite, je donne la description quantique dans les deux traitements, diabatique et adiabatique.

Les détails des calculs et les applications du traitement adiabatique sont donnés en annexe du chapitre : il s'agit de la reproduction d'un article écrit en collaboration avec J.A. Beswick, qui sera publié dans le volume n° 73 de Faraday Discussions, consacré justement aux molécules van der Waals. Finalement, je présente le modèle et le formalisme proposé pour étudier la prédissociation vibrationnelle des complexes du glyoxal.

Description classique

La description classique présentée ici se limite à l'étude du mouvement à une seule dimension d'une molécule van der Waals linéaire, formée d'une diatomique BC et d'un atome X.

Le modèle correspondant se compose des trois masses m_B, m_C et m_X des atomes B, C et X, reliées entre elles par des ressorts qui représentent les liaisons (fig 1) : la constante de force du ressort r liant B et C étant grande devant celle du ressort R_0 qui lie B et X.

Si une impulsion extérieure augmente brusquement de Δr la longueur r, le ressort r se met à vibrer, mais l'énergie déposée initialement dans r s'écoule progressivement vers le ressort R. Les constantes de force étant très différentes, l'énergie ainsi reçue par R peut être supérieure à celle de sa limite d'élasticité : alors il rompt. C'est la prédissociation vibrationnelle.

Fig. 1

L'hamiltonien de ce système est :

$$\frac{1}{2} m_B \dot{x}_B^2 + \frac{1}{2} m_C \dot{x}_C^2 + \frac{1}{2} m_X \dot{x}_X^2 + V(x_B, x_C, x_X) \qquad (1)$$

où m_B, m_C et m_X sont les masses de B, C et X respectivement et x_B, x_C et x_X leur position sur l'axe des x

et $V(x_B, x_C, x_X)$ est l'énergie potentielle, qui ne dépend que de $x_B - x_C = r$ et de la position de X par rapport à la molécule.

En utilisant les coordonnées de Jacobi :

$$x_{CM} = \frac{m_B x_B + m_C x_C + m_X x_X}{M}$$ position du centre de masse $(M = m_B + m_C + m_X)$

$$r = x_B - x_C \qquad (2)$$

$$R = x_X - \frac{m_B x_B + m_C x_C}{m_B + m_C}$$ distance de X au centre de masse de la molécule BC

l'hamiltonien du système devient :

$$H = \frac{1}{2} M \dot{x}_{CM}^2 + \frac{1}{2} m R^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + V(r,R) \qquad (3)$$

où
$$\begin{cases} m = m_X \dfrac{(m_B + m_C)}{M} \\ \mu = \dfrac{m_B m_C}{m_B + m_C} \end{cases} \qquad (4)$$

Le 1er terme $\frac{1}{2} M \dot{x}_{CM}^2$ décrit le mouvement d'ensemble et ne nous intéresse pas ici.

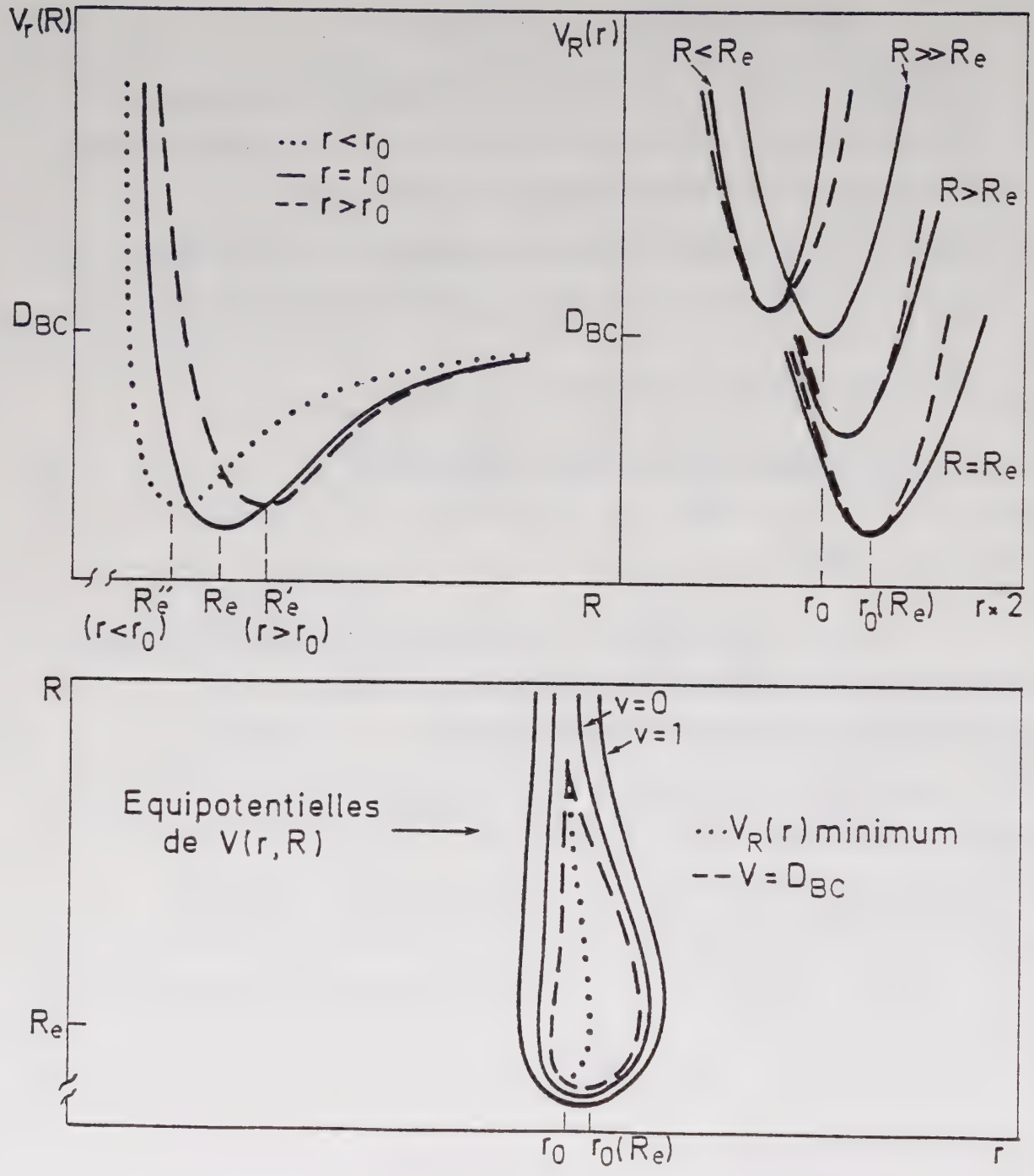

$V_r(R)$
$V_R(r)$
$R<R_e$
$R\gg R_e$
$R>R_e$
$R=R_e$
$\cdots\ r<r_0$
$—\ r=r_0$
$--\ r>r_0$
D_{BC}
D_{BC}
R''_e
$(r<r_0)$
R_e
R'_e
$(r>r_0)$
R
r_0
$r_0(R_e)$
$r\times 2$
R
v=0
v=1
Equipotentielles
de V(r,R)
$\cdots V_R(r)$ minimum
$--V=D_{BC}$
R_e
r_0
$r_0(R_e)$
r

Fig. 2

Si on introduit :

$$\begin{cases} \tilde{R} = \sqrt{\dfrac{m+\mu}{\mu}}\, R & mR^2 = \dfrac{m\mu}{m+\mu}\, \dot{\tilde{R}}^2 = \dfrac{m_X\, m_B\, m_C}{m_X + m_B + m_C}\, \dot{\tilde{R}}^2 \\ \tilde{r} = \sqrt{\dfrac{m+\mu}{m}}\, r & \mu r^2 = \dfrac{m\mu}{m+\mu}\, \dot{\tilde{r}}^2 \end{cases} \qquad (5)$$

$$\text{alors} \quad H = \frac{1}{2}\, \tilde{m}(\dot{\tilde{R}}^2 + \dot{\tilde{r}}^2) + V(\tilde{r}, \tilde{R}) \qquad (6)$$

$$\text{où} \quad \tilde{m} = \frac{m\mu}{m+\mu} = \frac{m_X\, m_B\, m_C}{M} \qquad (7)$$

Sous cette forme, H décrit le mouvement d'une particule à deux dimensions, $\tilde{r}$ et $\tilde{R}$, dans le potentiel V : ce choix de coordonnées permet donc de ramener l'étude du mouvement de deux particules dans un espace à une dimension à celle d'une particule dans un espace à deux dimensions, qui est plus facile à visualiser : les équipotentielles de V peuvent être tracées dans un diagramme $\tilde{r}$, $\tilde{R}$ (fig 2) :

si $\tilde{R}$ est grand, c'est-à-dire si X est très loin, il ne modifie pratiquement pas le mouvement de la molécule BC, qu'on suppose harmonique;

si $\tilde{R}$ diminue, tout en restant supérieur à la valeur $\tilde{R}e$ d'équilibre, X "attire" l'atome B (dans l'approximation où l'interaction entre plus proches voisins est la plus importante), donc pour $\Delta\tilde{r} = \tilde{r} - \tilde{r}_e > 0$, l'énergie potentielle est fortement abaissée, pour $\Delta\tilde{r} = \tilde{r} - \tilde{r}_e < 0$, elle est moins fortement abaissée (B est plus loin de X). De plus la position d'équilibre $\tilde{r}_e$ est légèrement augmentée;

si $\tilde{R} < \tilde{R}e$, X "repousse" B, donc pour $\Delta\tilde{r} > 0$, l'énergie potentielle est fortement augmentée, elle l'est un peu moins pour $\Delta\tilde{r} < 0$, et $\tilde{r}_e$ est diminué.

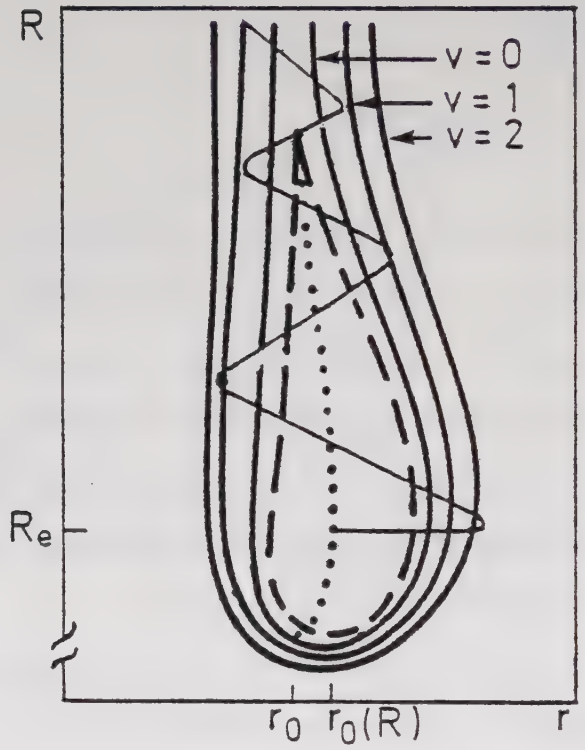


Fig. 3 - Prédissociation vibrationnelle : description classique

Supposons qu'on allonge brusquement r à partir de la position d'équilibre (les équipotentielles correspondent, à $\tilde{R}_\infty$, aux états quantiques vibrationnels), d'une distance qui correspond à $\tilde{r}_{max}$ pour l'état v = 3 à $\tilde{R} = \tilde{R}e$. Alors on a augmenté la cote (l'énergie totale du système) du point représentatif du système, et le système commence à osciller selon $\tilde{r}$ (fig 3) : arrivé au point de retour, la déformation de la surface peut lui donner un mouvement selon $\tilde{R}$ ("angle de réflexion = angle d'incidence" si la normale à la surface n'est pas parallèle à l'axe des $\tilde{r}$) : alors une partie de l'énergie qui était concentrée sur le mouvement selon $\tilde{r}$ passe en énergie de translation de $\tilde{R}$: le point représentatif du système ne "remontera" pas jusqu'à l'altitude E_{totale} , mais $E_{totale} - E_{translation/\tilde{R}}$. Il "sortira" de la vallée entre les altitudes v = 1 et v = 2 de la figure 3 . Le système aura donc perdu de la vibration selon $\tilde{r}$ pour casser la liaison $\tilde{R}$. Il peut aussi, si la surface est très déformée, sortir encore plus vite, donc à une altitude comprise entre v = 0 et v = 1. La correspondance avec le résultat quantique est que si l'interaction est forte entre $\tilde{r}$ et $\tilde{R}$, il peut y avoir perte d'un ou plusieurs quanta de vibration de B - C pour rompre la liaison CB ... X.

Remarque : si $V(\tilde{r};\tilde{R}) = V(\tilde{r}) + V(\tilde{R})$, les deux mouvements sont découplés, il n'y a pas de prédissociation vibrationnelle.

Les équipotentielles ont l'allure de la fig (4) : elles sont très symétriques. Si on inflige $\Delta\tilde{r}$ à $\tilde{r}$, arrivé au

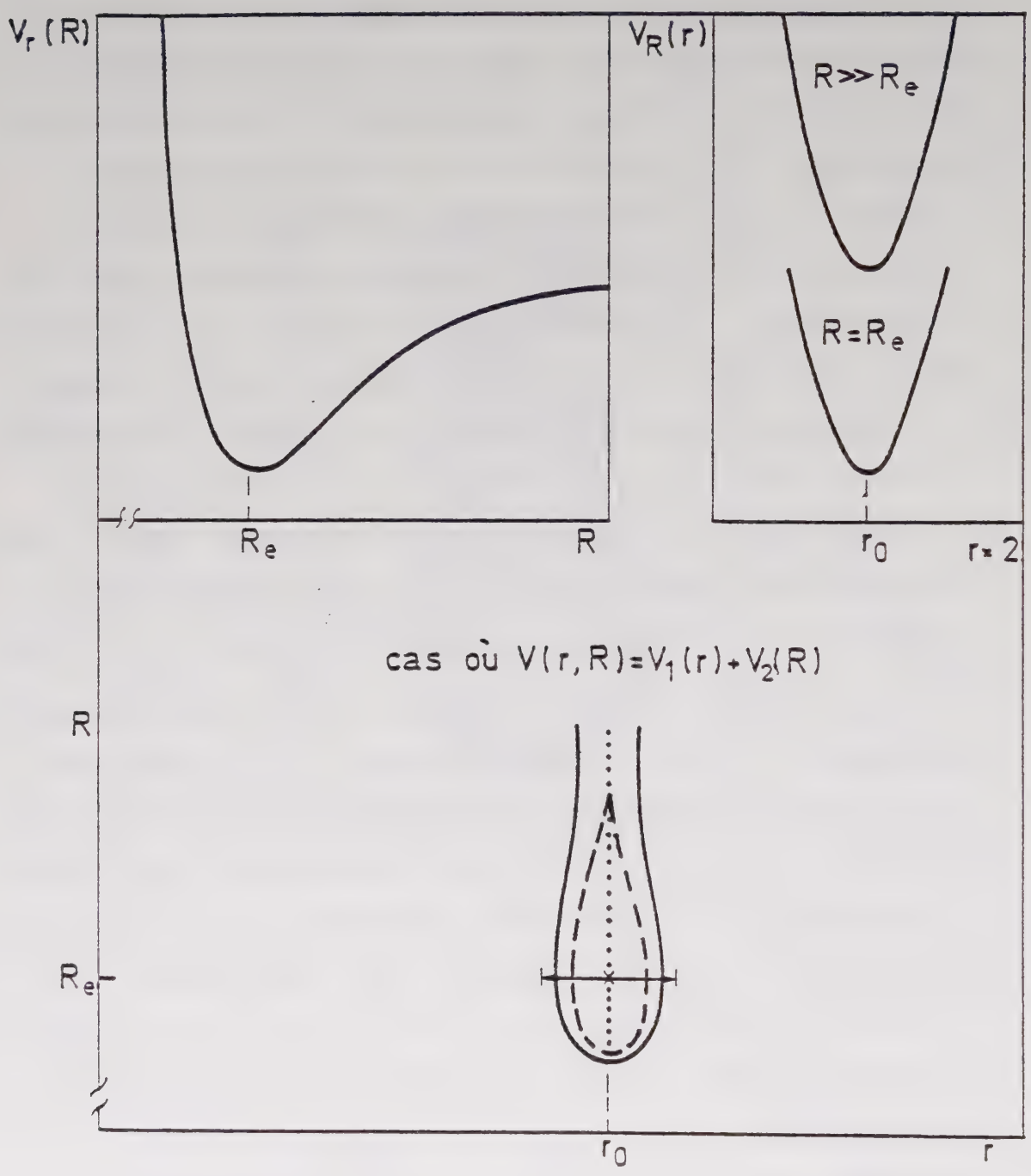


Fig. 4

point de retour, il se réfléchit exactement sur sa trajectoire d'incidence puisqu'il arrive perpendiculairement à la paroi. Il n'y a pas possibilité de provoquer une translation selon $\tilde{R}$, et l'énergie reste localisée dans $\tilde{r}$.

Description quantique :

Reprenons le même système que celui décrit en mécanique classique. L'hamiltonien, qui était :

$$H = \frac{1}{2} m \dot{R}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \vartheta(r,R)$$

$$m = \frac{m_X (m_B + m_C)}{M} \qquad \mu = \frac{m_B m_C}{m + m}$$

r = distance B - C

R = distance de X au c.m. de BC

dans le repère du centre de masse du système, devient en mécanique quantique :

$$H = \frac{1}{2m} P_R^2 + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \vartheta(r,R) \qquad (8)$$

où P_R représente l'opérateur quantité de mouvement associée à la coordonnée R

p_r représente l'opérateur quantité de mouvement associée à la coordonnée r.

Le potentiel de cet hamiltonien est somme de 2 termes :

$$\vartheta(r,R) = V_{BC}(r) + V(r,R) \qquad (9)$$

où $V_{BC}(r)$ est le potentiel qui décrit la vibration de la molécule BC isolée

et $V(r,R)$ représente l'interaction van der Waals, qui tend vers zéro si R tend vers l'infini.

Approximation diabatique:

Une base de fonctions à l'ordre O peut être obtenue en séparant l'hamiltonien en deux parties :

$$H = H_O + V \tag{10}$$

où l'hamiltonien d'ordre zéro est

$$H_O = H_M + H_R \tag{11}$$

H_M étant l'hamiltonien de la molécule BC isolée

$$H_M = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{BC}(r) \tag{12}$$

et H_R décrivant le mouvement de X par rapport au centre de masse de BC, la molécule étant "gelée" à la distance $\bar{r}$ (généralement sa distance d'équilibre r_e)

$$H_R = \frac{p_R^2}{2m} + V(\bar{r},R) \tag{13}$$

Ce choix de l'hamiltonien d'ordre zéro provient du fait que le mouvement de vibration de la molécule BC est beaucoup plus rapide que le mouvement de X et de ce fait implique plus d'énergie. Il est donc justifié de se limiter, en première approximation, à l'image d'une molécule qui vibre indépendamment de X, et de décrire le mouvement de X comme s'il ne voyait BC qu'à sa position "moyenne".

Les solutions de H_O sont les fonctions diabatiques d'ordre O. Elles sont de deux sortes :

- les états liés de la molécule van der Waals, qui sont discrets :

$$\langle r,R|v\ell\rangle = \varphi_v(r)\,\theta_\ell(R) \tag{14}$$

où v est le nombre quantique de vibration de BC

et ℓ est le nombre quantique de vibration de la liaison van der Waals

et où les fonctions φ_v et θ_ℓ satisfont aux équations :

$$H_M \varphi_v(r) = E_v \varphi_v(r) \qquad (15)$$

$$H_R \theta_\ell(R) = \varepsilon_\ell \theta_\ell(R) \qquad (16)$$

U_v étant l'énergie vibrationnelle de BC, et ε_ℓ celle de la liaison van der Waals.

Ces états liés ont pour énergie :

$$E_{v\ell} = E_v + \varepsilon_\ell \qquad (17)$$

- les états du continuum des fragments X + BC :

$$\langle r,R \mid v\varepsilon \rangle = \varphi_v(r)\ \theta_\varepsilon(R) \qquad (18)$$

où φ_v décrit toujours la vibration de la molécule BC, et ε désigne l'énergie cinétique relative de X au centre de masse de BC.

Les fonctions d'onde du continuum sont supposées être normalisées en énergie, et les états correspondants ont pour énergie :

$$E_{v\varepsilon} = E_v + \varepsilon \qquad (19)$$

Les états diabatiques d'ordre zéro peuvent être représentés par un diagramme $V(\bar{r},R)$ (fig 5) ou un diagramme de niveaux.

Ils sont couplés par $V = \vartheta(r,R) - (V_{BC}(r) + V(\bar{r},R))$ (20)

$$= V(r,R) - V(\bar{r},R)$$

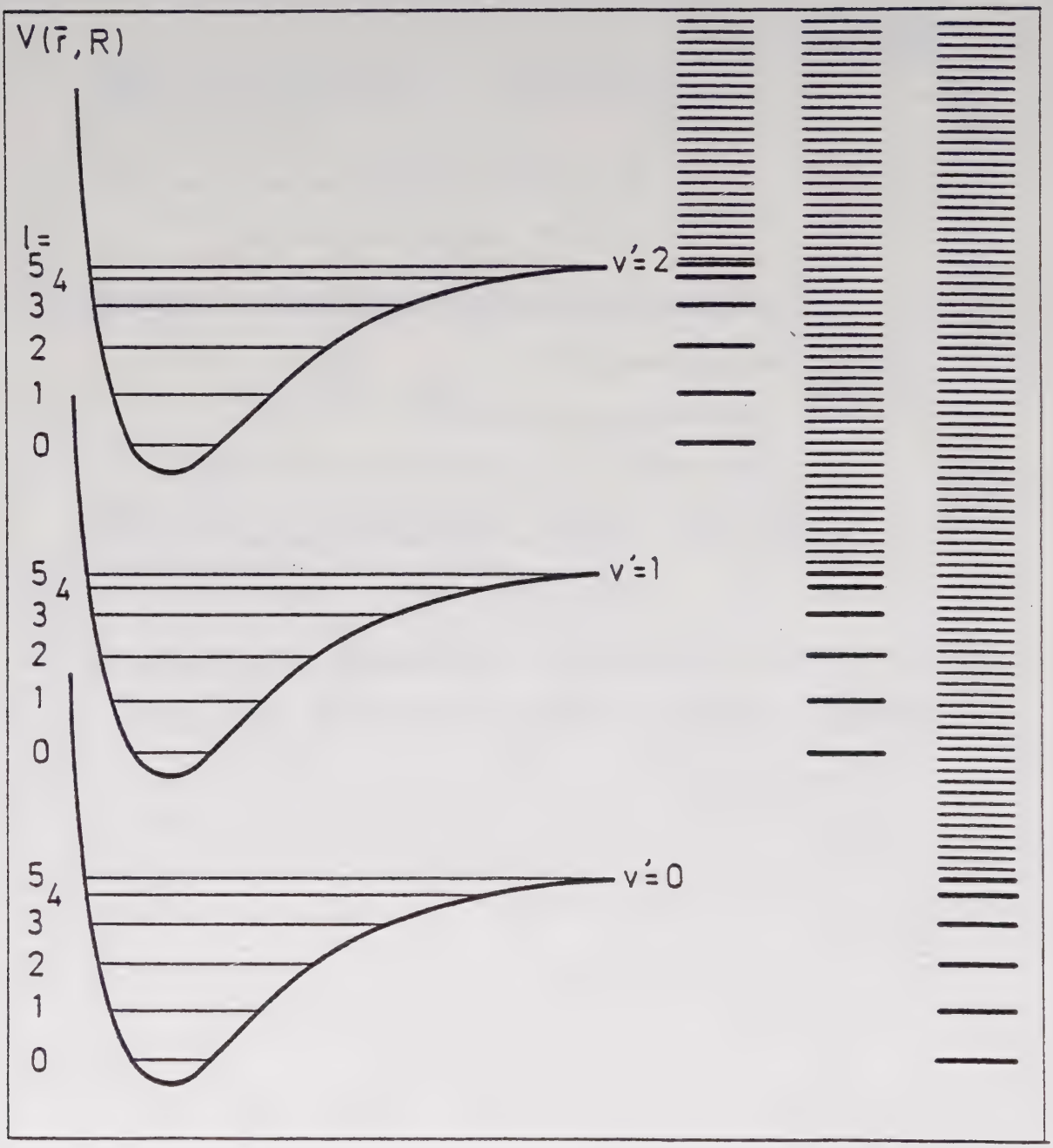


Fig. 5 - Etats diabatiques d'ordre zéro.

Les termes de couplages sont de trois types :

- entre deux états discrets :

$$V^{dd}_{v\ell,v'\ell'} = \langle v\ell \mid V \mid v'\ell' \rangle \qquad (21)$$

- entre un état discret et un état d'un continuum

$$V^{dc}_{v\ell,v'\varepsilon} = \langle v\ell \mid V \mid v'\varepsilon \rangle \qquad (22)$$

- et entre un état d'un continuum et un autre état d'un continuum :

$$V^{cc}_{v\varepsilon,v'\varepsilon'} = \langle v\varepsilon \mid V \mid v'\varepsilon' \rangle \qquad (23)$$

Le modèle le plus simple pour la prédissociation vibrationnelle introduit la première simplification suivante :

- la molécule van der Waals est préparée dans un état d'ordre O discret par excitation optique. C'est-à-dire que :

* seuls les états discrets d'ordre zéro $|s;v,\ell\rangle$ ont une force d'oscillateur de l'état fondamental $|g;v=0,\ell=0\rangle$ où g représente l'état électronique fondamental, s l'état électronique excité.

* l'excitation directe d'états de continuums $|s;v'\varepsilon'\rangle$ est supposée négligeable.

Alors la prédissociation vibrationnelle correspond au passage de l'état discret lié préparé $|s;v',\ell\rangle$ à un état d'un continuum isoénergétique $|s;v,\varepsilon\rangle$ (fig 6). La section efficace du processus $|g_o\ v_o\ \ell_o\rangle \rightarrow |s\ v'\ \ell\rangle \rightarrow |s\ v\ \varepsilon\rangle$ peut être calculée facilement dans le cas où sont introduites les hypothèses suivantes :

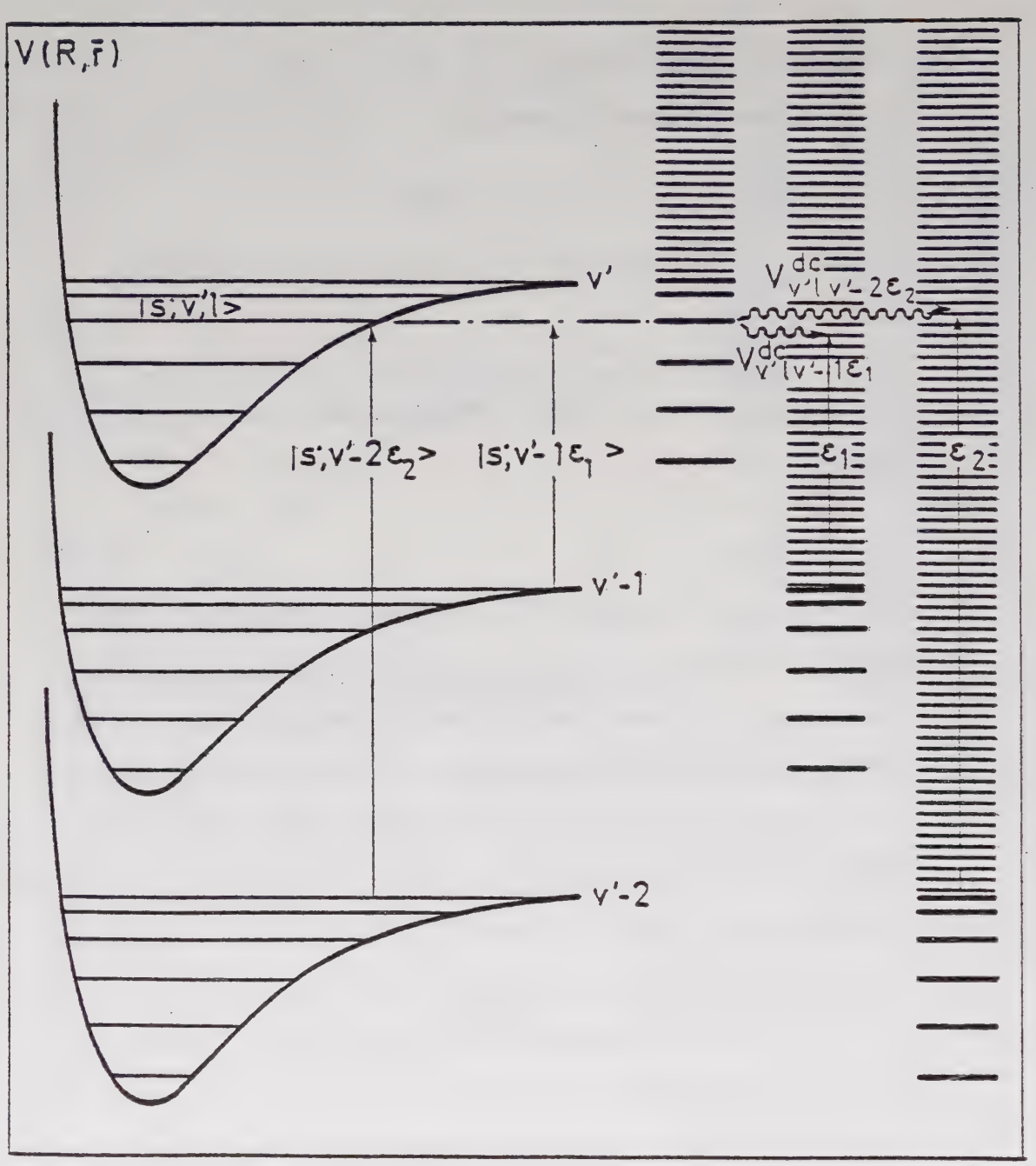


Fig. 6 - Couplages responsables de la prédissociation vibrationnelle (modèle diabatique).

- les interactions entre états discrets sont négligées

- les interactions entre états de continuums sont également négligées

- le carré du module des termes de couplage discret-continuum $|V^{dc}_{v'\ell,v\varepsilon}|^2 << |E_{v'\ell} - E_{v''\ell'}|$ quels que soient v" et ℓ'.

Ceci permet de négliger les effets d'interférence entre résonances . En effet, du fait de la prédissociation vibrationnelle, chaque niveau discret acquiert une largeur $\Gamma_{v'\ell}$ donnée par :

$$\Gamma_{v'\ell} = \pi \sum_{|v\varepsilon\rangle \text{ accessibles}} |V^{dc}_{v'\ell,v\varepsilon}|^2 \qquad (24)$$

Si cette largeur était supérieure à l'écart en énergie avec le plus proche niveau discret voisin $|s;v''\ell''\rangle$, le niveau initialement préparé serait une superposition de $|s;v',\ell\rangle$ et $|s;v''\ell'\rangle$, et des effets d'interférence apparaîtraient.

Dans le cas des expériences résolues en énergie qui nous intéresse, la durée du phénomène de prédissociation vibrationnelle est bien plus petite que la durée du pulse laser qui prépare l'état initial $|s,v'\ell\rangle$, et la résolution spectrale est supposée infinie. Dans ce type d'expériences stationnaires (indépendantes du temps), les observables sont les sections efficaces pour toutes les voies possibles, les rapports de branchement, les rendements quantiques ou les largeurs de raies. Ces calculs sont présentés en annexe.

La largeur radiative du niveau $|sv'\ell\rangle$ étant en général

petite devant celle de prédissociation vibrationnelle, on néglige le phénomène d'émission spontanée.

Alors :

$$\Gamma(E) = \pi \sum_{v} \langle s;v'\ell|V|s;v\varepsilon\rangle|^2_{\varepsilon = E - E_{sv}} \qquad (25)$$

la section efficace de ce processus

$$\sigma(E)^{gv_o\ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv\varepsilon} = \frac{2\pi}{hc} \frac{|\langle s,v\varepsilon \mid V \mid s;v'\ell\rangle|^2}{(E - E_{sv'\ell} - \Delta(E))^2 + \Gamma(E)^2} \times \sigma_{abs} \qquad (26)$$

où σ_{abs} est la section efficace d'absorption d'un photon pour la transition $gv_o\ell_o \rightarrow sv'\ell$

$$\text{où } \Delta(E) = \sum_{v} \mathcal{P} \int d\varepsilon \frac{|\langle s;v'\ell|V|s;v\varepsilon\rangle|^2}{E - E_{sv\varepsilon}} \text{ avec } \mathcal{P} \text{ partie principale de Cauchy} \qquad (27)$$

$\sigma(E)$ est la section efficace de dissociation vers l'état $s,v\varepsilon$ quand le système est excité par une lumière monochromatique au voisinage de la transition $(gv_o\ell_o) \rightarrow (sv'\ell)$.

Si tous les éléments de matrice du couplage varient lentement avec l'énergie, alors la courbe représentant $\sigma(E)$ en fonction de E est une lorentzienne centrée à $\tilde{E}_{sv'\ell} = E_{sv'\ell} + \Delta(E_{sv'\ell})$, et de demi-largeur égale à $\Gamma(E_{sv'\ell})$.

Notre source de lumière excitatrice est suffisamment monochromatique pour ne pas introduire de paquet d'onde.

Les rapports de branchement sont donnés par les rapports de sections efficaces :

$$\frac{\sigma(E)^{gv_o\ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv_1\varepsilon_1}}{\sigma(E)^{gv_o\ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv_2\varepsilon_2}} = \frac{|\langle s;v_1\varepsilon_1|V|s;v'\ell\rangle|^2}{|\langle s;v_2\varepsilon_2|V|s;v'\ell\rangle|^2} \qquad (28)$$

où $E_{sv_1\varepsilon_1} = E_{sv_2\varepsilon_2} = E_{gv_o\ell_o} + \hbar k_o C$ (29)

Approximation adiabatique

Dans l'approximation diabatique, on avait négligé l'influence de la longueur de la liaison van der Waals sur la vibration de la molécule.

Dans l'approximation adiabatique, les mouvements de BC et de X sont toujours séparés à l'ordre 0, mais ce couplage dû à l'influence de la longueur de la liaison van der Waals sur la vibration de BC est introduit en choisissant, pour décrire la vibration, des fonctions d'onde qui dépendent paramétriquement de R :

$$\Psi^{(r,R)}_{v,\ell,\varepsilon} = \varphi_v(r;R)\ \theta^{\ell}_{v,\varepsilon}(R)$$

v représente le nombre quantique de vibration de BC
r la coordonnée interne de BC

(30)

où $\varphi_v(r;R)$ est solution de :

$$(H_M + V(r,R))\varphi_v(r;R) = U_v(R)\ \varphi_v(r;R) \qquad (31)$$

et $\theta_{v,\left\{\begin{smallmatrix}\ell\\ \varepsilon\end{smallmatrix}\right.}(R)$ est solution de :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dR^2} + U_v(R) - \frac{\hbar^2}{2m} B_{vv}(R)\right] \theta_{v,\left\{\begin{smallmatrix}\ell\\ \varepsilon\end{smallmatrix}\right.}(R) = E_{v\left\{\begin{smallmatrix}\ell\\ \varepsilon\end{smallmatrix}\right.} \theta_{v\left\{\begin{smallmatrix}\ell\\ \varepsilon\end{smallmatrix}\right.}(R) \tag{32}$$

où $B_{vv}(R) = \langle\varphi_v|\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\varphi_v\rangle_r$ est introduit pour ne plus avoir à tenir compte de couplages diagonaux par la suite,

$\langle|\rangle_r$ signifie le produit scalaire par rapport à la coordonnée r.

L'état initial est représenté par la fonction :

$$|\psi_i\rangle = |\psi_{v',\ell}\rangle \quad \text{d'énergie} \quad E_{v'\ell} = \langle\psi_i|H|\psi_i\rangle \tag{33}$$

et l'état final par :

$$|\psi_f\rangle = |\psi_{v,\varepsilon}\rangle \quad \text{d'énergie} \quad E_{v\varepsilon} = \langle\psi_f|H|\psi_f\rangle \tag{34}$$

Les termes de couplage entre $|\psi_f\rangle$ et $|\psi_i\rangle$ sont :

$$-\frac{2m}{h^2}\langle\psi_f|H|\psi_i\rangle = 2\langle\theta_{v\varepsilon}|A_{vv'}(R)\frac{d}{dR}|\theta_{v'\ell}\rangle_R + \langle\theta_{v\varepsilon}|B_{vv'}(R)|\theta_{v'\ell}\rangle_R \tag{35}$$

où $A_{vv'}(R) = \langle\varphi_v|\frac{\partial\varphi_{v'}}{\partial R}\rangle_r$

$$= (U_{v'} - U_v)^{-1}\langle\varphi_v|\frac{\partial V}{\partial R}|\varphi_{v'}\rangle_r \tag{36}$$

(obtenue en différenciant par rapport à R l'équation dont $|\varphi_{v'}\rangle$ est solution), et

$$A_{vv}(R) = 0 \tag{37}$$

$$\text{et } B_{vv'} = \langle \varphi_v | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \varphi_{v'} \rangle_r$$

$$= \frac{d}{dR}(A_{vv'}) + \sum_{v''} A_{vv''} A_{v''v'} \qquad (38)$$

$B_{v'v} = B_{vv'} - 2 \frac{d}{dR} (A_{vv'})$, ce qui permet de vérifier l'hermiticité de l'opérateur total du couplage.

Le calcul de section efficace est le même que pour le traitement diabatique, mais en utilisant $|\psi_f\rangle$ et $|\psi_i\rangle$ comme fonctions d'ordre O:

$$\sigma(E)^{g_o v_o \ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv\varepsilon} = \frac{2\pi}{KC} \frac{|\langle \psi_i | H | \psi_f \rangle|^2}{(E - E_{sv'\ell} - \underset{sv'\ell}{\Delta(E)})^2 + \underset{sv'\ell}{\Gamma(E)}^2} \sigma_{abs} \qquad (39)$$

où $|\psi_i\rangle = |\varphi_v, \theta_{v'\ell}\rangle$, $E_{sv'\ell} = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$

$$|\psi_f\rangle = |\varphi_v \theta_{v\varepsilon}\rangle \qquad E_{sv\varepsilon} = \langle \psi_f | H | \psi_f \rangle \qquad (40)$$

$$E = E_{g_o v_o \ell_o} + \hbar k_o c = E_{sv\varepsilon}$$

$$\Delta(E_{sv'\ell}) = \sum_v \mathcal{P} \int d\varepsilon \frac{|\langle \psi_i | H | \varphi_v \theta_{v\varepsilon} \rangle|^2}{E_{sv'\ell} - E_{sv\varepsilon}} \qquad (41)$$

$$\Gamma(E_{sv'\ell}) = \pi \sum_v |\langle \psi_i | H | \varphi_v \theta_{v\varepsilon} \rangle|^2 \qquad \varepsilon = E_{sv'\ell} - E_{sv} \qquad (42)$$

Le rapport de branchement entre deux états $|\psi_{f_1}\rangle$ et $|\psi_{f_2}\rangle$ est donné par :

$$\frac{\sigma(E)^{g_o v_o \ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv_1\varepsilon_1}}{\sigma(E)^{g_o v_o \ell_o \xrightarrow{k_o e_o} sv_2\varepsilon_2}} = \frac{|\langle \psi_i | H | \psi_{f_1} \rangle|^2}{|\langle \psi_i | H | \psi_{f_2} \rangle|^2} \qquad (43)$$

. Il ne reste plus qu'à se donner un modèle de potentiel d'interaction van der Waals, et à trouver les fonctions $|\psi_f\rangle$

et $|\psi_i\rangle$: cette partie du calcul est présentée en annexe de ce chapitre, dans l'article publié avec Beswick, ainsi que la comparaison des résultats des deux calculs, diabatique et adiabatique, dans le cas d'une molécule van der Waals triatomique linéaire. La conclusion en est que le modèle adiabatique est bien adapté aux cas de couplage faible, ce qui est le cas pour le glyoxal, mais pour alléger le calcul, nous avons utilisé le modèle diabatique qui ne donnait pas de différences importantes avec l'adiabatique sur les exemples de triatomiques traitées. Nous présentons donc la généralisation du traitement diabatique aux complexes de van der Waals formés d'une polyatomique M et d'une diatomique ou d'un atome de gaz rare X.

Extension du calcul diabatique aux complexes formés d'une molécule polyatomique M et d'un atome X

Le hamiltonien d'ordre o, H_o, est maintenant :

$$H_o = H_M + H_R \qquad (44)$$

où H_M est le hamiltonien de M isolée

et $$H_R = \frac{p_R^2}{2m} + V(r_e, R) \qquad (45)$$

où $V(r_e,R)$ est le potentiel van der Waals entre M et X, avec la molécule gelée à sa position d'équilibre.

La fonction d'onde totale d'ordre o est :

$$\psi_{v\ \ell\ \varepsilon}(r,R) = \varphi_v(Q)\,\theta_{\ell\ \varepsilon}(R) \qquad (46)$$

r : ensemble des coordonnées internes de M

où $\varphi_v(Q)$ est solution de :

$$H_M \ \varphi_v(Q) = U_v \ \varphi_v(Q) \tag{47}$$

$\varphi_v(Q) = \prod_k \chi_{v_k}(Q_k)$ est le produit des fonctions d'onde de tous les oscillateurs harmoniques que constituent les modes normaux de M.

et $\theta_{\substack{\ell \\ \varepsilon}}$ est solution de :

$$H_R \ \theta_{\substack{\ell \\ \varepsilon}}(R) = \varepsilon_\ell \ \theta_{\substack{\ell \\ \varepsilon}}(R) \tag{48}$$

La section efficace de prédissociation vibrationnelle est proportionnelle à $|c|^2$ où

$$c = \langle \varphi_v \ \theta_\varepsilon | V | \varphi_{v'} \ \theta_\ell \rangle, \tag{49}$$

le responsable du couplage étant :

$$V = V(r,R) - V(r_e, R) \tag{50}$$

Au 1er ordre,

$$V = \sum_k Q_k \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_o \tag{51}$$

où l'indice o signifie que la dérivée est calculée à la configuration d'équilibre de M

Or V est connu en fonction des coordonnées cartésiennes des atomes, et dans l'appendice calcul des modes normaux, nous avons calculé la matrice d de passage des déplacements des coordonnées cartésiennes ξ_i aux coordonnées normales Q_k :

$$\xi_i = \sum_k d_{ik} \ Q_k \tag{52}$$

Donc en appliquant $\left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_o = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right) \frac{\partial \xi_i}{\partial Q_k}$,

$$V = \sum_k Q_k \sum_i d_{ik} V'_i(R) \qquad \text{où } V'_i(R) = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_o \tag{53}$$

$$\text{et } c = \langle \varphi_v \theta_\varepsilon | \sum_k Q_k \sum_i d_{ik} V'_i(R) | \varphi_{v'} \theta_\ell \rangle \tag{54}$$

$$= \sum_k \langle \varphi_v | Q_k | \varphi_{v'} \rangle \sum_i d_{ik} \langle \theta_\varepsilon | V'_i | \theta_\ell \rangle$$

Soit

$$c = \sum_k \langle \chi_{v_k} | Q_k | \chi_{v'_k} \rangle \left(\prod_{j \neq k} \delta_{v_j, v'_j} \right) \sum_i d_{ik} \langle \theta_\varepsilon | V'_i | \theta_\ell \rangle \tag{55}$$

Cette forme permet déjà les prévisions suivantes :

- les transitions accompagnées du changement de plus d'un quantum de vibration sont interdites au 1er ordre.

- si le potentiel d'interaction dépend fortement d'une coordonnée d'un des atomes ξ_i, alors les modes normaux impliquant un grand changement de ξ_i (c'est-à-dire ceux pour qui d_{ik} est grand) auront une grande importance dans la prédissociation vibrationnelle.

- l'échange de 2 quanta de vibration peut devenir important ($\varphi_{v'} = \chi_{v'_\ell} \prod_{m \neq \ell} \chi_{v'_m = 0} \rightarrow \varphi_v = \chi_{v'_\ell - 1} \chi_{v'_n = 1} \prod_{\substack{m \neq \ell \\ m \neq n}} \chi_{v'_m = 0}$)

si le terme en $\left(\frac{\partial V}{\partial Q_{v'_\ell}}\right)_o$ est suffisamment petit pour être

du même ordre de grandeur que celui en $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{v'_\ell} \partial Q_{v'_n}}\right)_o$

- d'autre part, le terme $\langle \theta_\varepsilon | V'_i | \theta_\ell \rangle$ est d'autant plus petit que l'énergie cinétique ε est grande : donc il

favorisera les transitions accompagnées de la perte d'un quantum d'une vibration moins énergétique.

Choix du potentiel d'interaction :

Pour déterminer la géométrie du complexe, et pour calculer les éléments de couplage de la prédissociation vibrationnelle, il faut se donner un modèle de potentiel d'interaction entre la molécule de glyoxal et l'autre partenaire du complexe.

Le plus simple est de choisir comme potentiel global une somme de potentiels d'interaction atome -atome :

$$V(r,R) = \sum_{\alpha} U_{X\alpha}(|r_{X\alpha}|) \qquad (56)$$

où α repère les atomes de M (glyoxal),

$U_{X\alpha}$ représente le potentiel d'interaction de l'atome α avec X, molécule: H_2 ou D_2 , ou atome: Ar,Ne,He, qui ne dépend que de la distance $|\underset{\sim}{r}_{X\alpha}|$ entre α et le c.M. de de X : ceci est évident si X est un atome de gaz rare ; si X représente H_2 ou D_2, des expériences faites par Tœnnies et coll(J. Chem. Phys. 71, 614 (1979)) ont montré que, au moins pour l'interaction de H_2 avec des atomes de gaz rare, le potentiel a une symétrie sphérique autour de H_2.

Si $\underset{\sim}{r}_{\alpha}$ représente le vecteur position de l'atome α par rapport au centre de masse de M,

$\underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$ sa valeur si l'atome α est à la position qu'il occupe dans la configuration d'équilibre de M

et $\underset{\sim}{\rho}_{\alpha}\ (\xi_{3\alpha-2}, \xi_{3\alpha-1}, \xi_{3\alpha}) = \underset{\sim}{r}_{\alpha} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}$

et si $\underset{\sim}{R}$ est le vecteur position du centre de masse de X par rapport au centre de masse de M,

$$\underset{\sim}{r}_{X\alpha} = \underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}_{\alpha}$$

$$|\underset{\sim}{r}_{X\alpha}| = \left[|\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}|^2 + |\underset{\sim}{\rho}_{\alpha}|^2 - 2(\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha})\ \underset{\sim}{\rho}_{\alpha}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (57)$$

ρ_α étant un déplacement infinitésimal, $|\underset{\sim}{r}_{X\alpha}|$ est développé linéairement selon $\underset{\sim}{\rho}_{\alpha}$ jusqu'au terme de 1er degré :

$$|\underset{\sim}{r}_{X\alpha}| \simeq |\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}| - \underset{\sim}{n}_{X\alpha}\ \rho_\alpha + \left[(-\tfrac{1}{8})(2\ \underset{\sim}{\rho}_{\alpha}\ \underset{\sim}{n}_{X\alpha})^2 + |\rho_\alpha|^2\right] / |R - r^{o}\alpha| \qquad (58)$$

où le vecteur unitaire $\underset{\sim}{n}_{X\alpha} = \dfrac{\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}}{|\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}|}$ a pour direction la droite qui joint l'atome α à sa position de la configuration d'équilibre au centre de masse de X . Le terme de degré 2 en $\underset{\sim}{\rho}_{\alpha}$ a été rajouté pour le calcul ultérieur de $\dfrac{\partial^2 V}{\partial \xi_k\ \partial \xi_\ell}$.

Alors les termes $\dfrac{\partial V}{\partial \xi_k}$ qui interviennent dans le calcul du couplage sont déterminés par :

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_k} = \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{X\alpha}|}\ \frac{\partial |\underset{\sim}{r}_{X\alpha}|}{\partial \xi_k} \qquad \begin{matrix} \text{où } k = 3\alpha - 2 \\ \text{ou } 3\alpha - 1 \\ 3\alpha \end{matrix} \qquad (59)$$

correspond à 1 des coordonnées de l'atome α.

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_{3\alpha-2}} = - \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|} n^{X}_{x\alpha} \qquad (60)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_{3\alpha-1}} = - \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|} n^{Y}_{x\alpha}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_{3\alpha}} = - \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|} n^{Z}_{x\alpha}$$

$n^{X}_{x\alpha}$ $n^{Y}_{x\alpha}$ et $n^{Z}_{x\alpha}$ sont les composantes du vecteur $\underset{\sim}{n}_{x\alpha}$ dans le système d'axes lié à la molécule M

Tandis que les termes $\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_k \partial \xi_\ell}$ de couplage du 2nd ordre ne seront non nuls que si ξ_k et ξ_ℓ sont des coordonnées cartésiennes du vecteur déplacement du même atome α :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_k \partial \xi_\ell} = n^{k}_{x\alpha} n^{\ell}_{x\alpha} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|^2} - \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|} \frac{1}{|\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}|} \right)$$

$$+ \frac{2}{|\underset{\sim}{R} - \underset{\sim}{r}^{o}_{\alpha}|} \delta_{k\ell} \frac{\partial V}{\partial |\underset{\sim}{r}_{x\alpha}|} \qquad (61)$$

où $n^{3\alpha-2}_{x\alpha} = n^{X}_{x\alpha}$, etc ...

et $\delta_{k\ell}$ symbole de Kronecker

Pour la commodité des calculs, les potentiels atome-atome sont choisis comme potentiels de Morse,

$$U_{x\alpha} = D_\alpha \left\{ \exp\left[(-2\beta_\alpha (r_{x\alpha} - r^{*}_{x\alpha}) \right] - 2\exp\left[-\beta_\alpha (r_{x\alpha} - r^{*}_{x\alpha}) \right] \right\} \qquad (62)$$

Pour ce modèle de potentiel,

$$\frac{\partial U}{\partial r_{X\alpha}} = \frac{\partial V}{\partial r_{X\alpha}} = -2\beta_\alpha D_\alpha \left\{ \exp\left[-2\beta_\alpha (r_{X\alpha} - r^*_{X\alpha})\right] - \exp\left[-\beta_\alpha (r_{X\alpha} - r^*_{X\alpha})\right] \right\}$$

$$\text{et } \frac{\partial^2 V}{\partial r_{X\alpha}} = 2\beta_\alpha^2 D_\alpha \left\{ 2\exp\left[-2\beta_\alpha (r_{X\alpha} - r^*_{X\alpha})\right] - \exp\left[-\beta_\alpha (r_{X\alpha} - r^*_{X\alpha})\right] \right\} \quad (63)$$

ce qui permet de calculer les $\frac{\partial V}{\partial \xi_k}$ et $\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_k \partial \xi_\ell}$ intervenant dans les termes de couplage en utilisant les équations (60) et (61).

ANNEXE

Calcul de la section efficace du processus : $|gv_o\ell_o\rangle \xrightarrow{k_o e_o} |sv\varepsilon\rangle$

Les états moléculaires $|gv_o\ell_o\rangle$ $|sv'\ell\rangle$ et $|sv\varepsilon\rangle$ sont solutions de l'hamiltonien d'ordre o H_o. Ils sont couplés entre eux par V (qui n'a pas d'action entre deux continua cf p. 30-31).

L'hamiltonien total du système moléculaire et du champ de radiation est somme de quatre termes :

$$H = H_o + V + H_{rad} + H_{int} \qquad (64)$$

H_{rad} est l'hamiltonien du champ de radiation libre,

et H_{int} le terme d'interaction champ-matière.

Pour des champs faibles, les états propres de H_{rad} sont

l'état sans photon $|vac\rangle$

et les états à 1 photon $|k,e\rangle$ où k est le vecteur d'onde du photon
e son vecteur polarisation

Dans notre cas d'excitation optique, les états qui interviennent sont :* l'état initial $|g;v_o\ell_o;k_oe_o\rangle$ (en général, l'état fondamental $v_o = o$, $\ell_o = o$)

* l'état intermédiaire atteint par l'excitation optique $|s;v'\ell;\ vac\rangle$ (on a supposé que seuls les états discrets du complexe étaient couplés radiativement au fondamental), en résonance avec le champ : $E_{sv'\ell} - E_{gv_o\ell_o} = \hbar k_o c$

* les états finaux des continua $|s;v\varepsilon;vac\rangle$

Ce sont les seuls puisque l'émission spontanée est négligée devant la prédissociation vibrationnelle.

Avec nos approximations, le schéma des couplages est le suivant :

$$|g;v_o\ell_o;k_oe_o> \overset{H_{int}}{\longleftrightarrow} |s;v'\ell;vac> \overset{V}{\longleftrightarrow} |s;v\varepsilon;vac> \qquad (65)$$

La théorie des collisions donne l'expression générale de la section efficace de ce processus à l'énergie totale $E = E_{gv_o\ell_o} + \hbar k_o c = E_{sv'\varepsilon}$

$$\sigma(E)^{gv_o\ell_o \xrightarrow{k_o\ell_o} sv} = \frac{2\pi}{hc} |<s;v\varepsilon;vac|T(E)|g;v_o\ell_o;k_oe_o>|^2 \qquad (66)$$

où T(E) est l'opérateur transition :

$$T(E) = (H_{int} + V)[\,1 + G^+(E)(H_{int} + V)\,] \qquad (67)$$

$$G^+(E) = (E^+ - H)^{-1}, \quad E^+ = E + i\eta \text{ avec } \eta \to o^+ \qquad (68)$$

L'espace de Hilbert est séparé en trois parties :

$$\begin{aligned} P_1 &= |s;v'\ell;vac><s;v'\ell;vac| \\ Q &= \sum_v \int d\varepsilon |s;v\varepsilon;vac><s;v\varepsilon;vac| \\ P_2 &= |g;v_o\ell_o;k_oe_o><g;v_o\ell_o;k_oe_o| \end{aligned} \qquad (69)$$

le sous-espace correspondant à P_1 est composé du seul état discret intermédiaire, celui correspondant à P_2 du seul état initial, tandis que le projecteur Q contrôle tous les continua finaux.

Alors $\sigma(E)$ est donnée en termes de l'opérateur $QT(E)P_2$: avec nos approximations,

$$Q\ T(E)\ P_2 = Q\ V\ P_1\ G^+\ P_1\ H_{int}\ P_2 \qquad (70)$$

L'opérateur $P_1\ G^+\ P_1$ s'exprime en fonction de l'opérateur déplacement ("opérateur shift") $R(E)$:

$$P_1\ G^+(E)\ P_1 = (E^+ - E_{sv\ell} - P_1\ R(E)\ P_1)^{-1}\ P_1 \qquad (71)$$

avec $R(E) = (H_{int} + V)\ [1 + (E^+ - P_2 H P_2 - Q H Q)^{-1}\ (H_{int} + V)]$

donc $P_1\ R(E)\ P_1 = P_1[\Delta(E) - i\ \Gamma(E)]$ (72)

$$\text{où}\quad \Delta(E) = \mathcal{P}\int d\ell_k\ \frac{|\langle s;v'\ell;vac|H_{int}|g;v_o\ell_o;k_o\ell_o\rangle|^2}{E - E_{gv_o\ell_o} - hk_oc} \qquad (73)$$

$$+ \sum_v \mathcal{P}\int d\varepsilon\ \frac{|\langle s;v'\ell;vac|V|s;v\varepsilon;vac\rangle|^2}{E - E_{sv\varepsilon}}$$

$\mathcal{P}$ dénotant la partie principale de Cauchy,

$$\text{et}\quad \Gamma(E) = \pi\int d\Omega_k\ k_o^2\ |\langle s;v'\ell;vac|H_{int}|g;v_o\ell_o;k_o\ell_o\rangle|^2 \qquad (74)$$

$$+ \pi \sum_v |\langle s;v'\ell;vac|V|s;v\varepsilon;vac\rangle|_{\varepsilon = E - E_{sv'}}$$

THE PHOTODISSOCIATION OF VAN DER WAALS MOLECULES : ADIABATIC TREATMENT.

N. HALBERSTADT and J.A. BESWICK

Laboratoire de Photophysique Moléculaire,
Bâtiment 213, Université de Paris-Sud
91405 Orsay France.

I.- INTRODUCTION

The experimental studies of the photodissociation of van der Waals molecules formed in a supersonic expansion are providing for the first time detailed information on pure vibrational predissociation processes [1]. This is of importance since a good knowledge of vibrational predissociation provides the key for the understanding of many molecular processes : vibrational relaxation at very low temperatures [2-4], intramolecular vibrational energy redistribution [5-6], nucleation [7], as well as the role of van der Waals molecules in atmospherical and astrophysical phenomena [8].

In a series of experiments [9], D.H. Levy and coll. have studied the photodissociation of van der Waals molecules in a supersonic free jet, induced by visible laser excitation. When complexes of I_2 bound to rare-gas-atoms and molecular hydrogen were studied, it was found that the complex dissociated to electronically excited I_2 (B) with a lifetime short compared to the radiative lifetime of I_2 (B). By observing the dispersed fluorescence from I_2 (B) it was concluded that dissociation proceeds via vibrational predissociation and the vibrational state distribution of the product I_2 (B) could be measured.

For HeI_2 complexes it was found [9] that the vibrational predissociation rates increased almost quadratically as a function of vibrational excitation in the range v = 10 - 20. A strong propensity rule $\Delta v = -1$ was found for the vibrational distribution of the I_2 fragment. In other words, the first open channel (the one corresponding to the minimum relative kinetic energy of the fragments) was the preferredone. For example, when the v = 21 level of the complex was excited, only 3,5 % of the I_2 (B) products were in the v' = 19 vibrational state.

All these results were theoretically accounted for diabatic distorted-wave treatment of the coupling between the

internal I_2 vibrational degree of freedom and the motion of the rare-gas-atom with respect to the centre of mass of the I_2 molecule. More explicitely, if r and R denote these two coordinates, then the zero-order wavefunction of the bound state of the system was written as a product $\psi_{v\ell} = \chi_v(r) \quad \phi_\ell(R)$ where v is the vibrational quantum number of I_2 and ℓ is a quantum number describing the motion of the van der Waals stretch. The wavefunction $\chi_v(r)$ was taken to correspond to a free I_2 (B) molecule while $\phi_\ell(R)$ described the motion of the rare-gas-atom with respect to the centre of mass of I_2 frozen at its equilibrium geometry. This <u>diabatic</u> description of the zero-order wavefunctions of the complex was justified in view of the weak coupling between the two degrees of freedom as well as the large difference between the frequency of the I_2 (B) vibration (127 cm^{-1}) and the dissociation energy of the complex ($\sim$ 15 cm^{-1}).

One would expect that the diabatic description will fail for more strongly coupled systems characterized by larger dissociation energies, as for example the I_2Ar molecule (D = 220 cm^{-1}). In that case the motion of the I_2 molecule will be much more strongly perturbed by the presence of the rare-gas-atom and an <u>adiabatic</u> description of the motion, similar to the treatment used in molecular collisions[11-13], should be more appropriate. This is obtained by considering the wavefunction $\Psi_{v\ell} = \chi_v(r\ ;\ R)\ \phi_{v\ell}(R)$ where now the wavefunction $\chi_v(r\ ;\ R)$ describing the I_2 vibration depends parametrically on the distance R of the rare-gas-atom with respect to its centre of mass.

In this paper, we present such an adiabatic method to calculate vibrational predissociation rates and final vibrational distributions of the fragments, using the first-order distorted-wave approximation and Golden-rule expressions. The formalism is presented for harmonic as well as for anharmonic descriptions of the molecular vibration. In the harmonic description, a model based on Morse potentials for the van der Waals interaction and linearization is presented which leads to fully analytic expressions. We show that in this case the two treatments, adiabatic and diabatic, lead to exactly the same results. In

all the other cases an efficient method involving a simple fitting of some interactions terms is suggested. This is of importance to the order-of-magnitude calculations of vibrational predissociation rates and vibrational distribution in order to avoid the lengthly and costly close-coupling numerical methods.

In section II, we present the general method for the adiabatic distorted-wave description of vibrational predissociation of a van der Waals complex formed by two normal chemically bounded systems held together by a van der Waals interaction. The method applies therefore to a simple complex like X...I_2 (X = rare-gas-atom) but also to polyatomic systems: X...M (X = rare-gas-atom, M = polyatomic molecule), or M...M'. Section III considers two types of intramolecular vibrations : the harmonic case and the anharmonic case described by a Morse potential. In section IV we present the final expressions for the vibrational predissociation rates and final vibrational distributions. Finally, in section V we apply these general expressions to a simple case which gives fully analytical expressions and in section VI we compare the adiabatic results for a model Ar I_2 molecule with those obtained in the diabatic approach [10], and also with those given by a direct close-coupling calculation [1].

II - THE METHOD

We consider a general system composed of two stable components M and M' (in which at least one is a molecule) held together by a van der Waals interaction, undergoing vibrational predissociation, i.e.

$$(M\ldots M')^{\dagger} \longrightarrow M + M' \qquad (1)$$

where $\dagger$ denotes vibrational excitation. In equation (1) the fragments M and M' can also be (and in general they will) vibrationally excited, the only requirement is the conservation of the total energy initially in the bounded complex into vibrational energy of the fragments plus

some relative kinetic energy $\varepsilon > 0$. The assumptions made in writing Eq.(1) are : i) the complex has quasi-bound vibrationally excited states $(M... M')^{\dagger}$ which live longer than several vibrational periods of the lowest frequency ; ii) the complex has been prepared initially in only one of these quasi-bound states by a short-time excitation process which is not necessary to include in the calculation of the rates. iii) the lifetime of the $(M... M')^{\dagger}$ is short compared to the radiative lifetime. These assumptions allow to describe the process through the use of perturbation theory and golden-rule expressions. The initial state is described by the zero-order wavefunction $|\Psi_i>$ and the final asymptotic state by $|\Psi_f>$. When energy-normalized wavefunctions are used for $|\Psi_f>$, the Fermi golden-rule will provide the approximate vibrational predissociation rate :

$$k_{f \leftarrow i} = 2\pi |<\Psi_f|H|\Psi_i>|^2/\hbar \qquad (2)$$

where H is the total Hamiltonian of the system.

When several final states $|\Psi_f>$ are energetically accessible, Eq. (2) provides the partial rates while the total rate is given by $k_i = \sum_f k_{f \leftarrow i}$ and the lifetime is $\tau = k^{-1}$. The final distribution among the different final states $|\Psi_f>$ will be given by [1] :

$$P_f = k_{f \leftarrow i}/k_i \qquad (3)$$

It is worthwhile to note at this point that in a time-independent experiment on which the excitation pulse is much longer compared with the lifetime of the process (which is in fact the situation met in all the experiments in supersonic jets) eqs. (2, 3) are again approximatively valid, the observables being in that case the linewidths $\Gamma_i = \hbar k_i/2$ (HWHM) and the final distributions P_f .

The above assumptions are reasonably met in actual experiments on van der Waals molecules formed in supersonic expansions [1]. What remains is to specify the initial and final wavefunctions

$|\Psi_i>$ and $|\Psi_f>$. This is the crucial point in all the treatments of radiationless transitions. The first quantum-mechanical theoretical treatment of vibrational predissociation has been provided by Rosen's 1933 paper[14] on unimolecular decomposition induced by collisions. The choice of coordinates to describe initial and final states was inconveniently chosen, introducing spurious asymptotic couplings which made the results valid only for some special mass combinations. Much later Coulson and Robertson[15] following a suggestion by Stepanov[16], studied vibrational predissociation in hydrogen bonded systems using a diabatic basis set. Independently, Beswick and Jortner,[10] and Ewing[3, 17], have studied vibrational predissociation in much weaker van der Waals systems and they have also used the diabatic description. In those treatments, the wavefunctions $|\Psi_i>$ and $|\Psi_f>$ are written as direct products of a wavefunction for the vibrational motion of the components M and M', unperturbed by their mutual interactions, and a wavefunction describing their relative motion. In the most simplified versions, the last is calculated by freezing M and M' in their internal equilibrium geometries.

It is clear that the diabatic description of the wavefunctions will fail whenever the intermolecular interaction is sufficiently strong to modify appreciably the wavefunctions of M and M' while approaching each other. For the HeI_2^* case studied before, this is not too serious since the vibrational frequency of I_2^* ($\sim$ 125 cm^{-1}) is large compared with the dissociation energy of the complex ($D \sim 15$ cm^{-1}), so that the coupling is small. This is not the case for much stronger complexes involving polyatomic molecules. In particular, the hydrogen bonded systems could be a test case of the failure of the diabatic approximation.

We present here a different, adiabatic[11-13], approach to vibrational predissociation which describes the change on the wavefunctions of M and M' when their mutual distance varies. Let denote by R this distance and by r an ensemble of internal coordinates describing the intramolecular vibrations of M and M'.

We will then write :

$$< r, R \mid \Psi_i > = \chi_{v'} (r, R)\ \phi_{v'\ell} (R) \qquad (4)$$

where $\chi_{v'} (r, R)$ is a vibrational wavefunction for the internal motion of M and M' depending parametrically upon the distance R between the centres of mass of M and M'. The label v corresponds to an ensemble of vibrational quantum numbers necessary to describe this wavefunction. The wavefunction $\phi_{v'\ell} (R)$ describes the relative motion of the two partners M and M' and in general will depend on the internal state v'. In addition, the label ℓ denotes different bound vibrational levels of the van der Waals stretch. The adiabatic wavefunction (4) is similar in spirit to the Born-Oppenheimer separation of electronic and nuclear motion. In our case, the fast motion is the internal vibrations of M and M' while the slow one is the van der Waals stretch vibration.

At this point we notice that the wavefunction (4) depends only on the internal coordinates of the M and M' molecules and on the stretch distance R between their centres of mass. Several other coordinates are in principle necessary to specify the bending and torsional relative motions of M and M'. The coupling of these degrees of freedom and the internal vibrations will result in rotational excitation of the fragments. In van der Waals complexes it is expected that rotational excitation will be weak, and some experimental[18] and theoretical evidence[19] on X...I_2 complexes has been recently provided.

The final wavefunction $<r, R|\Psi_f>$ is written similarly to eq. (4) :

$$< r, R|\Psi_f > = \chi_v (r, R)\ \phi_{v\varepsilon} (R) \qquad (5)$$

where ε is now the relative kinetic energy of the fragments.

We have now to specify the wavefunctions $\chi_v(r, R)$ and ϕ (R). For this, we write the total Hamiltonian H as,

$$H = H_M + H_{M'} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dR^2} + V(R, r) \qquad (6)$$

where H_M and $H_{M'}$ are the Hamiltonians describing the free molecules M and M', and V (R, r) is the van der Waals interaction which vanishes as R goes to infinity. The term $(-\hbar^2/2m)\, d^2/dR^2$ describes the relative kinetic energy of M and M', with m being the reduced mass of the couple. We now define χ_v (r, R) to be the solution of the Schrödinger equation :

$$\left[H_M + H_{M'} + V(R, r)\right] \chi_v(r, R) = U_v(R)\, \chi_v(r, R) \qquad (7)$$

and $\phi_v\left\{\begin{matrix}\ell\\ \varepsilon\end{matrix}\right\}(R)$ the solution of :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dR^2} + U_v(R) - \frac{\hbar^2}{2m} B_{v,v}(R)\right] \phi_v\left\{\begin{matrix}\ell\\ \varepsilon\end{matrix}\right\}(R) = E_v\left\{\begin{matrix}\ell\\ \varepsilon\end{matrix}\right\} \phi_v\left\{\begin{matrix}\ell\\ \varepsilon\end{matrix}\right\}(R) \qquad (8)$$

with

$$B_{v,v'}(R) = \left\langle \chi_v \,\middle|\, \frac{\partial^2 \chi_{v'}}{\partial R^2} \right\rangle_r \qquad (9)$$

where $\langle \,|\, \rangle_r$ denotes integration only over the internal coordinates r.

With these definitions of χ_v and $\phi_v\left\{\begin{matrix}\ell\\ \varepsilon\end{matrix}\right\}$ we have :

$$\langle \Psi_i \,|\, H \,|\, \Psi_i \rangle = E_{v'\ell} \qquad (10a)$$

$$\langle \Psi_f \,|\, H \,|\, \Psi_f \rangle = E_{v\varepsilon} \qquad (10b)$$

and the coupling terms are :

$$-\frac{2m}{\hbar^2} \langle \Psi_f \,|\, H \,|\, \Psi_i \rangle = 2 \left\langle \phi_{v\varepsilon} \,\middle|\, A_{vv'}(R) \frac{d\phi_{v'\ell}}{dR} \right\rangle_R + \langle \phi_{v\varepsilon} | B_{vv'}(R) | \phi_{v'\ell} \rangle_R \qquad (11)$$

where[10] :

$$A_{vv'}(R) = \langle \Psi_v \mid \frac{\partial \chi_{v'}}{\partial R} \rangle_r = \left[U_{v'} - U_v \right]^{-1} \langle \chi_v \mid (\frac{\partial V}{\partial R}) \mid \chi_{v'} \rangle_r \qquad (12)$$

$$= - A_{vv'} \qquad v' \neq v \text{ and}$$

$$A_{vv} = 0$$

It is shown[20] that :

$$B_{vv'} = \frac{d}{dR} A_{vv'} + \sum_{v''} A_{vv''} A_{v''v'} \qquad (13a)$$

and $$B_{v'v} = B_{vv'} - 2 \, d A_{vv'} / dR \qquad (13b)$$

which ensures the hermiticity of the right-hand-side of eq. (11).

Eqs. (2) and (3) together with (11) - (13) provide all the ingredients necessary to calculate vibrational predissociation rates, linewidths and final vibrational populations. The actual implementation of the calculations necessites the specifications of the intermolecular interaction and knowledge of the spectroscopic constants of the M and M' fragments. We are interested here in getting as much as possible analytic expressions which provide fast and efficient ways of calculating rates and probabilities .

We therefore consider in the followingsection two cases of interest in this context. The first one corresponds to a harmonic description of the molecular vibrations of M and M', together with an expansion of the intermolecular interaction in a truncated Taylor series on the displacements of r with respect to their equilibrium distances.

This calculation is the same as the one presented by Eno and Balint-Kurti [12] in their treatment of molecular collisions.

In the second case we consider a Morse function description of the intramolecular vibrations and we expand the intermolecular interaction in terms of exponentials of the displacements.

III -

a) The harmonic treatment of intramolecular vibrations :

In the harmonic description of the intramolecular vibrations, we consider H_M and $H_{M'}$ to be the Hamiltonians for a collection of harmonic oscillators corresponding to the normal modes of the M and M' molecules respectively. At the same level of approximation, we then expand the intermolecular interaction V (r, R) in a Taylor series on the normal modes displacements $(r - r_e)$, up to second order. This defines new frequencies and equilibrium distances which are now functions of R. For the simplest case, i.e. a diatomic molecule M with reduced mass μ and frequency ω and a rare gas atom M', we have :

$$H_M + H_{M'} + V(r,R) \simeq - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \mu\omega^2 (r - r_e)^2 + V(r_e, R) + \left.\frac{\partial V}{\partial r}\right|_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right|_{r_e} (r - r_e)^2 \qquad (14)$$

from which we get :

$$U_v(R) = V(r_e, R) - \frac{1}{2} \left(\left.\frac{\partial V}{\partial r}\right|_{r_e} \right)^2 / \mu\tilde{\omega}^2(R) + \hbar\tilde{\omega}(R) (v + 1/2) \qquad (15)$$

with

$$\tilde{\omega}^2(R) = \omega^2 + \mu^{-1} \left.\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right|_{r_e} \qquad (16)$$

The new equilibrium distance is now :

$$\tilde{r}_e (R) = r_e - \left.\frac{\partial V}{\partial r}\right|_{r_e} \Big/ \mu\tilde{\omega}^2 (R) \qquad (17)$$

The matrix elements $A_{vv'}$, have been worked out by Eno and Balint-Kurti[12] and can be obtained easily from eq. (12). They have the explicit form (for v' > v) :

$$A_{vv'} = -\frac{\partial \tilde{r}_e}{\partial R}\left[\frac{\mu\tilde{\omega}}{2\hbar}(v+1)\right]^{1/2}\delta_{v+1,v'} + \frac{1}{4\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\left[(v+1)(v+2)\right]^{1/2}\delta_{v+2,v'} \tag{18}$$

and $A_{v'v} = -A_{vv'}$. Some discrepancies exist in the literature for the $B_{vv'}$ elements [12, 13]. From eqs. (13) we get, for $v' > v$,

$$B_{vv'} = -\left[\frac{1}{8}\left(\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\right)^2(v^2+v+1) + \frac{\mu\tilde{\omega}}{2\hbar}\left(\frac{\partial\tilde{r}_e}{\partial R}\right)^2(2v+1)\right]\delta_{vv'} +$$

$$+\left[\frac{\mu\tilde{\omega}(v+1)}{2\hbar}\right]^{1/2}\left[\frac{1}{2}v\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\frac{\partial\tilde{r}_e}{\partial R} - \frac{\partial^2\tilde{r}_e}{\partial R^2}\right]\delta_{v',v+1} +$$

$$+\frac{1}{4}\left[(v+1)(v+2)\right]^{1/2}\left[\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial^2\tilde{\omega}}{\partial R^2} - \left(\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\right)^2 + \left(\frac{\partial\tilde{r}_e}{\partial R}\right)^2\frac{2\mu\tilde{\omega}}{\hbar}\right]\delta_{v',v+2} -$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial\tilde{r}_e}{\partial R}\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\left[\frac{\mu\tilde{\omega}}{2\hbar}(v+1)(v+2)(v+3)\right]^{1/2}\delta_{v',v+3} +$$

$$+\frac{1}{16}\left(\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\right)^2\left[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)\right]^{1/2}\delta_{v',v+4} \tag{19}$$

and

$$B_{v'v} = B_{vv'} + 2\left[\frac{\mu\tilde{\omega}}{2\hbar}(v+1)\right]^{1/2}\left[\frac{\partial^2\tilde{r}_e}{\partial R^2} + \frac{1}{2\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{r}_e}{\partial R}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\right]\delta_{v+3,v'} -$$

$$-\frac{1}{2}\left[(v+1)(v+2)\right]^{1/2}\left[\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial^2\tilde{\omega}}{\partial R^2} - \left(\frac{1}{\tilde{\omega}}\frac{\partial\tilde{\omega}}{\partial R}\right)^2\right]\delta_{v+2,v'} \tag{20}$$

Eqs. (18) to (20) give all the matrix elements necessary in the harmonic treatment of intramolecular vibrations in the case of an atom-diatom van der Waals molecule. In more complex cases involving polyatomic molecules, the harmonic expansion of V(R, r) will involve cross terms between different normal modes. In all cases a linear transformation can be found which will decouple the problem in an ensemble of harmonic oscillators for which Eqs. (18) to (20) will apply.

b) Anharmonic treatment of intramolecular vibrations

We start again with the simple case of a van der Waals molecule formed by an atom and a diatomic molecule. In that case it is convenient to describe the intramolecular vibration r of the diatomic molecule in terms of a Morse potential, i.e.

$$H_M + H_{M'} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + d_o \left\{ e^{-2\beta(r-r_e)} - 2\, e^{-\beta(r-r_e)} \right\} \quad (21)$$

where μ is the reduced mass of the diatomic, r_e the equilibrium interatomic distance, while d_o and β are related to the spectroscopic frequency ω and anharmonicity $\omega\chi$ by the relations :

$$\omega = 2\, d_o/\hbar K \quad ; \quad \omega\chi = \omega/2K \quad (22)$$

where

$$K = (\hbar\beta)^{-1} (2\mu\, d_o)^{1/2} \quad (23)$$

In order to get analytic expressions for $A_{vv'}$ and $B_{vv'}$, we may expand V(R, r) in terms of exponentials, i.e.

$$V(R, r) = C_o(R) - 2\, C_1(R)\, e^{-\beta(r-r_e)} + C_2(R)\, e^{-2\beta(r-r_e)} \quad (24)$$

This is similar to Pekeri's treatment [21] of the centrifugal term in diatomic molecules. It is obtained :

$$H_M + H_{M'} + V(R,r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + C_o(R) + \tilde{d}_o(R)\left\{ e^{-2\beta(r-\tilde{r}_e(R)} - 2e^{-\beta(r-\tilde{r}_e(R)}\right\} \qquad (25)$$

with

$$\tilde{d}_o(R) = \left[d_o + C_1(R)\right]^2 / \left[d_o + C_2(R)\right] \qquad (26)$$

and

$$\tilde{r}_e(R) = r_e + \frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{d_o + C_2(R)}{d_o + C_1(R)}\right] \qquad (27)$$

We have then a new Morse potential with modified dissociation energy $\tilde{d}_o$ and equilibrium distance $\tilde{r}_e$. Therefore

$$U_v(R) = C_o(R) - \frac{\beta^2\hbar^2}{2\mu}\left[\tilde{K}(R) - v - 1/2\right]^2 \qquad (28)$$

where we have defined the modified $\tilde{K}$ parameter

$$\tilde{K}(R) = \left[2\mu\,\tilde{d}_o(R)\right]^{1/2}/\hbar\beta \qquad (29)$$

In order to calculate the $A_{vv'}$ elements using eq. (12), we need the auxiliary results[1] :

$$\langle \tilde{\chi}_v | e^{-2\beta(r-\tilde{r}_e)} | \tilde{\chi}_{v'} \rangle = \frac{1}{4\tilde{K}^2}\left[\frac{(2\tilde{K} - 2v - 1)(2\tilde{K} - 2v' - 1)}{\Gamma(2\tilde{K} - v)\, v!}\right.$$

$$\left.\Gamma(2\tilde{K} - v')\, v'!\right]^{1/2}\left[v'(2\tilde{K} - v' - 1) - v(2\tilde{K} - v - 1) + 2\tilde{K}\right] \qquad (30)$$

and

$$< \tilde{\chi}_v | e^{-\beta(r-\tilde{r}_e)} | \tilde{\chi}_{v'} > = \frac{1}{2\tilde{K}} \left[\frac{(2\tilde{K} - 2v - 1)\ (2\tilde{K} - 2v' - 1)}{\Gamma\ (2\tilde{K} - v)\ v\ !} \right.$$

$$\left. \Gamma\ (2\tilde{K} - v')\ v'\ ! \right]^{1/2} \qquad (31)$$

valid for $v' \geqslant v$. Using eqs. (30), (31) and (28) into eq. (12) we get (for $v' > v$).

$$A_{vv'} = \left[\frac{(2\tilde{K} - 2v - 1)\ (2\tilde{K} - 2v' - 1)\ v'\ !}{\prod_{\ell=1}^{v'-v} (2\tilde{K} - v - \ell)\ \ v\ !} \right]^{1/2}$$

$$\left\{ \frac{1}{4\tilde{d}_o} \left(1 - \frac{2\tilde{K}}{(2\tilde{K} - v - v' - 1)\ (v' - v)} \right) \frac{d\tilde{d}_o}{dR} + \frac{\beta}{2} \frac{d\tilde{r}_e}{dR} \right\} \qquad (32)$$

ans as usual $A_{v'v} = - A_{vv'}$. For $B_{vv'}$ and $B_{v'v}$ $(v' > v)$, we use eqs. (13), with the relation :

$$\frac{\partial A_{vv'}}{\partial R} = A_{vv'} \left(\frac{1}{2\tilde{K} - 2v - 1} + \frac{1}{2\tilde{K} - 2v' - 1} - \sum_{\ell=1}^{v'-v} \frac{1}{2\tilde{K} - v - \ell} \right)$$

$$\frac{\tilde{K}}{2} \frac{d}{dR} (\text{Log}\ \tilde{d}_o) + \left[\frac{(2\tilde{K} - 2v - 1)\ (2\tilde{K} - 2v' - 1)\ v'\ !}{\prod_{\ell=1}^{v'-v} (2K - v - \ell)\ v\ !} \right]^{1/2}$$

$$\left\{ \left(1 - \frac{2\tilde{K}}{(2\tilde{K} - v - v' - 1)\ (v' - v)} \right) \left(\frac{1}{4} \frac{d^2}{dR^2} (\text{Log}\ \tilde{d}_o) \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\tilde{K}}{4} \left(\frac{d}{dR} (\text{Log}\ \tilde{d}_o) \right)^2 \frac{v + v' + 1}{(2\tilde{K} - v - v' - 1)^2\ (v' - v)} + \frac{\beta}{2} \frac{d^2 \tilde{r}_2}{dR^2} \right\} \qquad (33)$$

with

$$\frac{d}{dR}\left(\text{Log } \tilde{d}_o\right) = \frac{2}{d_o+C_1}\frac{dC_1}{dR} - \frac{1}{d_o+C_2}\frac{dC_2}{dR}$$

$$\frac{d\tilde{r}_e}{dR} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{1}{d_o+C_2}\frac{dC_2}{dR} - \frac{1}{d_o+C_1}\frac{dC_1}{dR}\right) \qquad (34)$$

We notice at this point that although the sum over v'' in eq. (13) has an infinite number of terms, $A_{vv''}$ will decrease fast as v'' - v increases, so that only a few terms are necessary to get converged results. We conclude that even for the Morse oscillator wavefunctions we obtain rather simple analytic expressions for the coupling terms $A_{vv'}$ and $B_{vv'}$.

In the polyatomic case, anharmonicity is usually treated in terms of linear combinations of harmonic wavefunctions. We propose then to start using the method of section II to get the harmonic $A_{vv'}^{(har)}$ and $B_{vv'}^{(har)}$. Introducing then the anharmonicity coupling terms, the vibrational wavefunctions will be written as linear combinations of harmonic wavefunctions with R-dependent coefficients, i.e., in vectorial form

$$|\underset{\sim}{\chi}^{(anh)}\rangle = \sum_{v'} \underset{\sim}{a}(R)\,|\underset{\sim}{\chi}^{(har)}\rangle \qquad (35)$$

Introducing eq. (35) into the definitions of $A_{vv'}$ and $B_{vv'}$ (eqs. (12) and (9), respectively) we obtain :

$$\underset{\sim}{A}^{(anh)} = \underset{\sim}{a}\left(\underset{\sim}{1}\frac{d}{dR} + \underset{\sim}{A}^{(har)}\right)\underset{\sim}{a}^{T} \qquad (36)$$

and

$$\underset{\sim}{B}^{(anh)} = \underset{\sim}{a}\left(\underset{\sim}{1}\frac{d^2}{dR^2} + 2\,\underset{\sim}{A}^{(har)}\frac{d}{dR} + \underset{\sim}{B}^{(har)}\right)\underset{\sim}{a}^{T} \qquad (37)$$

IV - VIBRATIONAL PREDISSOCIATION

The last step of the calculations involves the evaluation of the coupling terms in eq. (11), where $\phi_{v'\ell}$ and $\phi_{v}\delta_{\varepsilon}$ are solutions of the Schrödinger equation (8). In the general case, we propose a method similar in spirit to the one used by Eno and Balint-Kurti[12] for the collisional problem, which makes the whole calculation computationally fast. In order to do this, we would like to have analytic channel wavefunctions and then matrix elements which can also be evaluated analytically. Since we know from earlier work[10] that vibrational predissociation rates are sensitive mainly to the short range part of the potential, and largely independent of the details of the interaction at large distances, we propose the following procedure : first we fit the potential terms in eq. (8) for the two channels v and v' involved in the calculation of eq. (11), by Morse functions with the same exponential factor, i.e.

$$W_v(R) \equiv U_v(R) - \frac{\hbar^2}{2m} B_{v,v}(R) \simeq D_v \left\{ e^{-2\alpha(R - \bar{R}_v)} - 2e^{-\alpha(R - \bar{R}_v)} \right\} \tag{38}$$

in the region $R \sim \bar{R}_v$, and similar expression for v'.

We now fit the $A_{v,v'}$ and $B_{v,v'}$ $(v' \neq v)$ in terms of exponentials with arbitrary exponential constants, i.e.

$$A_{vv'}(R) \simeq \sum_i C_i e^{-\beta_i R} \tag{39}$$

The functional forms (38) and (39) are sufficiently flexible as to give a good representation of the potentials in the region of the well. The interest in using these forms is that all the calculations can be performed analytically. First, the derivative of a Morse wavefunction can be expressed in terms of other Morse wavefunctions. For example, the discrete wavefunction for a Morse potential with parameters $D_{v'}$, α and $\bar{R}_{v'}$ is [1] :

$$\phi_{v'\ell}(K_{v'})(Z_{v'}) = \left[\frac{(2K_{v'} - 2\ell - 1)\ \alpha}{\ell\ !\ \Gamma\ (2K\quad \ell)}\right]^{1/2} \quad Z_{v'}^{\quad -1/2} \quad W_{K_{v'},K_{v'}} - \ell - 1/2\ (Z_{v'}) \quad (40)$$

$$= C_{v'\ell}\ \ Z_{v'}^{-1/2}\ W_{K_{v'},K_{v'}} - \ell - 1/2\ (Z_{v'})$$

where

$$K_{v'} = (2mD_{v'}^{\quad 1/2}/\hbar\alpha \quad (41a)$$

$$Z_{v'} = 2\ \frac{(2mD_{v'})}{\hbar\alpha}\quad \exp\left[-\alpha\,(R - \bar{R}_{v'})\right] \quad (41b)$$

$$C_{v'\ell} = \left[\frac{(2K_{v'} - 2\ell\ - 1)}{\ell\ !\ \Gamma\ (2K_{v'} - \ell)}\frac{\alpha}{}\right]^{1/2} \quad (41c)$$

and $W_{K,\mu}$ is the Whittaker's function[22]. Now[22]

$$Z\ \frac{\partial W_{K,\mu}}{\partial\ Z} = (\frac{1}{2}\ Z - K)\ W_{K,\mu} - W_{K+1,\mu} \quad (42)$$

so that :

$$\frac{\partial\ \phi_{v'\ell}^{(K_{v'})}}{\partial Z_{v'}} = \left[\frac{(2K_{v'} - 2\ -\ 1)\ \alpha}{\ell\ !\ \Gamma\ (2K_{v'} - \ell)}\right]^{1/2}\ Z_{v'}^{\quad -3/2}\left[\left(\frac{1}{2}\ Z_{v'} - (K_{v'} + \frac{1}{2})\right)\ W_{K_{v'},K_{v'}} - \frac{1}{2}\right.$$

$$\left. - W_{K_{v'}+1,\ K_{v'}+1} - (\ell+1) - \frac{1}{2})\right] \quad (43)$$

while the energy-normalized continuum wavefunction is [1]

$$\phi_{v\varepsilon}^{(K_v)}\ (Z_v) = C_{v\varepsilon}\ Z_v^{\ -1/2}\ \ W_{K_v,i\theta}\ (Z_v) \quad (44)$$

solution of a Morse potential with parameters D_v, $\bar{R}_v$ and the same α,

where

$$C_{v\varepsilon} = \frac{1}{\pi\hbar}\left[\frac{m}{\alpha}\sinh(2\pi\theta)\right]^{1/2}\left|\Gamma\left(\frac{1}{2} - K_v - i\theta\right)\right| \qquad (45a)$$

and

$$\theta = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar\alpha} \qquad (45b)$$

ε kinetic energy $Z_v = 2K_v\, e^{-\alpha(R - \bar{R}_v)}$ (45c)

We therefore obtain the result that all the coupling matrix elements in eq. (11) reduce to a sum of terms involving integrals of the form :

$$I^{(n)}_{K_v K_{v'} \ell} = \int_0^\infty W_{K_v, i\theta}(aZ_{v'})\, Z_{v'}^{\,n}\, W^{(Z_{v'})}_{K_{v'}, K_{v'}, -\ell - \frac{1}{2}}\, dZ_{v'} \qquad (46)$$

with

$$a = \frac{K_v}{K_{v'}}\, e^{\alpha(\bar{R}_v - \bar{R}_{v'})} \qquad (47)$$

The evaluation of these integrals is presented in the appendix. The final result is :

$$I^{n}_{K_v K_{v'} \ell} = \ell!\,(2K_{v'} - \ell)\sum_{j=0}^{\ell} \frac{(-1)^j\,|\Gamma(i\theta + K_{v'} + n - j + \frac{3}{2})}{\Gamma(2K_{v'} - \ell - j)(\ell - j)!\, j!\, \Gamma(K_{v'} - K_v + n - j + 2)}$$

$$\frac{a^{\frac{1}{2} + i\theta}}{\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2}\right)^{K_{v'} + n - j + 3/2 + i\theta}}\; {}_2F_1\left(K_{v'} + n - j + \tfrac{3}{2} + i\theta,\; i\theta - K_v + \tfrac{1}{2},\; K_{v'} - K_v + n - j + 2,\; \frac{1-a}{1+a}\right) \qquad (48)$$

Where ${}_2F_1(a, b, c, y)$ is the confluent hypergeometric function[22,23]

$$ {}_2F_1(a, b, c, y) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{m=o}^{\infty} \frac{\Gamma(a+m)\ \Gamma(b+m)}{\Gamma(c+m)\ m\ !}\ y^m \qquad (49) $$

It should be noticed that the integral I in eq. (46) is real. Therefore, the imaginary part of the rhs of eq. (48) should vanish. This constitutes a further test of the convergence of the hypergeometric function. From our past experience, we may assert that eight to ten terms in the expansion (49) give 4-5 digits accuracy in this type of problem where β is of the order of 1. In most applications, we may further make the approximation $D_v \sim D_{v'}$ and $\bar{R}_v \sim \bar{R}_{v'}$, which lets a = 1, then we recover the wellknown result for two identical Morse oscillators :

$$ I^{(n)}_{K,K,\ell} = \ell!\ \Gamma(2K - \ell) \sum_{j=o}^{\ell} \frac{(-1)^j \left|\Gamma(i\theta+K+n-j+\frac{3}{2})\right|^2}{\Gamma(2K-\ell-j)\ (\ell-j)!\ j!\Gamma(n-j+2)} \qquad (50) $$

Eqs. (11), (38), (39), (43) - (50) together with eqs. (18)-(20) in the harmonic case, or (32) - (34) in the anharmonic case, constitute our final expressions for the matrix elements $\langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle$ necessary to calculate the rate constants, eq. (2), and the final vibrational distribution, eq. (3), of vibrational predissociation in van der Waals molecules. We present in the following section an application of the expressions to a particular simplified model.

V - THE LINEARIZED POTENTIAL MODEL

In this section we shall apply the general method presented in the above sections to a simple case which provides closed-form expressions for the rates. We consider one intramolecular coordinate r coupled to the van der Waals stretch coordinate R. This case may correspond either to the atom-diatomic molecule van der Waals complex

or in the polyatomic case to the situation where only one normal mode is efficiently coupled to the van der Waals bond motion. In both cases we shall take :

$$V(R,r) = D \left\{ e^{-2\alpha\left[R-\overline{R} - \gamma(r-r_e)\right]} - 2e^{-\alpha\left[R-\overline{R} - \gamma(r-r_e)\right]} \right\} \tag{51}$$

In the colinear model for X... BC molecules, this particular form of the potential will correspond to an interaction between the neighbouring atoms X and B, and therefore $\gamma = m_C/(m_B+m_C)$. We treat the vibration of BC in the harmonic approximation and we expand V (R, r) up to linear terms in $(r-r_e)$, only. From eqs. (16) and (17) we then have $\tilde{\omega} = \omega$ and

$$\tilde{r}_e = r_e - \frac{2\alpha\gamma D}{\mu\omega^2}(y^2 - y) \tag{52}$$

where we have defined

$$y = e^{-\alpha(R-\overline{R})} \tag{53}$$

From eqs. (18) and (19) we get (for $v' > v$)

$$A_{vv'} = -\left[\frac{\mu\omega}{2\hbar}(v+1)\right]^{1/2} \xi\,(2y^2 - y)\,\delta_{v+1,\,v'} \tag{54}$$

and

$$B_{vv'} = -\frac{\mu\omega}{2\hbar}(2v+1)\,\xi^2\,(2y^2 - y)^2\,\delta_{vv'} + \\ + \left[\frac{\mu\omega}{2\hbar}(v+1)\right]^{1/2} \alpha\xi\,(4y^2 - y)\,\delta_{v+1,\,v'} + \\ + \frac{\mu\omega}{2\hbar}\left[(v+1)(v+2)\right]^{1/2} \xi^2\,(2y^2 - y)^2\,\delta_{v+2,\,v'} \tag{55}$$

where

$$\xi = \frac{2\alpha^2\gamma D}{\mu\omega^2} \tag{56}$$

The adimensional parameter ξ, eq. (56), can also be written as $\xi = \gamma \frac{m}{\mu} \left(\frac{\omega_c}{\omega}\right)^2$ where ω_c is the frequency of the van der Waals vibration

$$\omega_c = m^{-1} \left.\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right|_{\bar{R},\, r_e} = \alpha \left(\frac{2D}{m}\right)^{1/2} \tag{57}$$

This parameter will be usually smaller than one since $\omega_c < \omega$.

We shall neglect then in our calculations the terms involving ξ^2 in the coupling terms, and the terms involving ξ in the diagonal terms.

Therefore we get $B_{vv} = o$ and

$$U_v(R) = \hbar\omega(v + 1/2) + D\,(y^2 - 2y) \tag{58}$$

Applying these results to eq. (8), we conclude that the wavefunctions $\phi_{v'\ell}$ and $\phi_{v\varepsilon}$ will be the solutions of Morse potentials with the same parameters D, α and $\bar{R}$. furthermore from eq. (11) and using eqs. (43) and (50), we get

$$\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle = \frac{\hbar\, \alpha^2 \gamma D\, \delta_{v',v+1}}{4\pi\, m\, \mu\, \omega^2\, K^2} \left[\frac{m}{\alpha} \sinh(2\pi\theta)\right]^{1/2} \left[\frac{\mu\omega}{2\hbar}(v+1)\right]^{1/2}$$

$$\left[\frac{2(K - \ell - 1/2)}{\ell!\ \Gamma(2K - \ell)}\right]^{1/2} |\Gamma(1/2 - K - i\theta)|\, |\Gamma(1/2 + K + i\theta)|^2 \left[\theta^2 + (K - \ell - 1/2)^2\right]^2 \tag{59}$$

where

$$\theta = \frac{(2\, m\, \varepsilon)^{1/2}}{\hbar\, \alpha} \quad ; \quad \varepsilon = \hbar\omega\,(v' - v) - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}(K - \ell - 1/2)^2 \ . \tag{60}$$

Inserting (60) into (59) and using the relation[22]

$$|\Gamma(1/2-K-i\theta)||\Gamma(1/2+K+i\theta) = \frac{\pi}{[\cos^2(\pi K)+ \sinh^2(\pi\theta)]^{1/2}} \tag{61}$$

Eq. (59) can be recast in the form

$$\langle\psi_f|H|\psi_i\rangle = \frac{\gamma m}{2K\,\alpha}\left[\frac{D\,\omega(v+1)}{\mu\,\hbar}\right]^{1/2} \delta_{v',v+1}\left[\frac{\sinh(2\pi\theta)\,(2K-\ell-1)}{\ell\,!\,\Gamma(2K-\ell)}\right]^{1/2}$$

$$\frac{|\Gamma(1/2+K+i\theta)|}{[\cos^2(\pi K)+\sinh^2(\pi\theta)]^{1/2}} \tag{62}$$

The result given by Eq. (62) for the coupling matrix element responsible of predissociation is identical to the one obtained in the adiabatic treatment with linearization[10]. Explicitely, in the diabatic treatment and linearized potential, the coupling is given by

$$\langle\psi_f|H|\psi_i\rangle \equiv \langle\psi_f|[V(R,r) - V(R,r_e)]|\psi_i\rangle = \langle\psi_f|\left.\frac{\partial V}{\partial r}\right|_{r_e}(r-r_e)|\psi_i\rangle \tag{63}$$

with

$$\langle r,R|\psi_i\rangle = \chi_{v'}(r)\,\phi_\ell(R) \tag{64a}$$

$$\langle r,R|\psi_f\rangle = \chi_{v}(r)\,\phi_\varepsilon(R) \tag{64b}$$

where $\chi_{\{v,v'\}}(r)$ is the wavefunction corresponding to the "free" BC molecule, and $\phi_{\{\ell\varepsilon\}}$ is the solution of

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dR^2} + V(R, r_e)\right]\phi_{\{\ell\varepsilon\}}(R) = E_{\{v\ell\}}\,\phi_{\{\ell\varepsilon\}}(R) \tag{65}$$

Introducing now the potential from given by Eq.(51), and using the well-known matrix elements of $(r - r_e)$ between harmonic oscillator wavefunctions, we obtain

$$\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle = 2 \alpha \gamma D \left[\hbar (v+1)/2 \mu \omega \right]^{1/2} \{ \langle \phi_\varepsilon | e^{-2\alpha(R-\bar{R})} | \phi_\ell \rangle - \langle \phi_\varepsilon | e^{-\alpha(R-\bar{R})} | \phi_\ell \rangle \} \delta_{v',v+1} \qquad (66)$$

The integrals over the Morse wavefunctions are well-known [1,10]. Their explicit form are

$$\langle \phi_\varepsilon | e^{-\alpha(R-\bar{R})} | \phi_e \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2D} \sinh(2\pi\theta) \frac{(2K - 2\ell - 1)}{\ell! \, \Gamma(2K - \ell)} \right]^{1/2} \frac{|\Gamma(1/2 + K - i\theta)|}{[\cos^2(\pi K) + \sinh^2(\pi\theta)]^{1/2}} \qquad (67a)$$

$$\langle \phi_\varepsilon | e^{-2\alpha(R-\bar{R})} | \phi' \rangle = \langle \phi_\varepsilon | e^{-\alpha(R-\bar{R})} | \phi_e \rangle (1/2K) [(K-\ell-1/2)^2 + \theta^2 + 2K \qquad (67b)$$

Using Eqs. (67) into (66) and using definitions (60) the result givingin Eq. (62) is recovered. The identity of these two results seems, at first sight, surprising since the adiabatic and diabatic treatments are rather different in nature. In the adiabatic treatment the coupling responsible of the predissociation is the kinetic energy operator $(\hbar^2/2m)\, d^2/\partial R^2$, while in the diabatic approach the coupling is provided by the potential difference $[V(R,r) - V(R,r_e)]$. However, it should be noticed that the identity of the results in the two approaches is only true in the linearized approximation. We shall show that the expansion of the potential up to second order in the molecular deplacements $(r-r_e)$, results in differences between the adiabatic and diabatic treatments.

VI.- APPLICATION AND DISCUSSION

In this section we apply our general method of sections II to IV in order to go beyond the linearized approximation for the potential. We have chosen a colinear model system ArI_2. The choice of this system was dictated by two reasons : a) the $X...I_2$ ($X = H_e$, Ne, Ar) have been studied in the diabatic approximation [10] and also by numerical close-coupling integration [1] ; b) for the He and Ne complexes the coupling is weak and the linearized approximation is good. Thus, the results for diabatic and adiabatic are identical for such systems (see section V). The ArI_2 molecule is a stronger coupled van der Waals system so that we may expect differences between the two treatments.

The parameters for the potential are those used in the close-coupling calculations [1] :

$$\begin{aligned} &\omega = 128.\ cm^{-1} \quad ; \quad r_e = 3.016\ \text{Å} \\ &\alpha = 2.02\ \text{Å}^{-1} \quad ; \quad D = 200\ cm^{-1} \quad ; \quad \bar{R} = 4.\ \text{Å} \end{aligned} \tag{68}$$

We represent in Fig. 1 the effective potentials W_v (see Eqs. (38) and (15)) for $v = 0$ and 1. In Figs 2 and 3 we have represented the couplings A_{o1} (Eq.(18)) and B_{o1} (Eq.(19)), respectively.

In table I we have collected the effective potentials W_v ($v = 0,1$), as well as the couplings A_{o1} and B_{o1} for some selected values of R in the region of the potential well. The values in brackets are those corresponding to the linearization approximation presented in section V. Two comments about the results of table I are now in order. First the differences in the effective potentials W_o and W_1 with respect to the linearized approximation are rather small. On the other hand, the differences between linearized and non linearized values for the couplings A_{o1} and B_{o1} are significant. The potentials W_o and W_1

can be accurately fitted by Morse functions with parameters (see Eq.(38))

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.936\ \text{Å}^{-1} & \alpha &= 1.936\ \text{Å}^{-1} \\ D_o &= 196.2\ \text{cm}^{-1} & D_1 &= 196.1\ \text{cm}^{-1} \\ \bar{R}_o &= 5.52\ \text{Å} & \bar{R}_1 &= 5.52\ \text{Å} \end{aligned} \qquad (69)$$

The couplings A_{o1} and B_{o1} were fitted in terms of exponentials (see Eq.(39)). We have found again that a Morse functional form is satisfactory. The parameters used are

$$\alpha = 1.45\ \text{Å}^{-1} \qquad D = -.1\ \text{cm}^{-1} \qquad \bar{R} = 6.3\ \text{Å}$$

for A_{o1}, and

$$\alpha = 4.1\ \text{Å}^{-1} \qquad D = -10.3\ \text{cm}^{-1} \qquad \bar{R} = 4.9\ \text{Å}$$

for B_{o1}.

Using now these functions in our general expressions of section IV we have calculated the predissociation half-width for a set of levels corresponding to $v' = 1$ and $\ell = 2, 3, \ldots, 7$, where v' is the vibrational quantum number associated to the I_2 vibration and ℓ the Morse vibrational quantum number associated to the van der Waals stretch. Since the dissociation energy for ArI_2 is larger than one quantum of the I_2 molecule, there is no predissociation from $v' = 1$ and $\ell = 0$. In fact, even $\ell = 1$ lies below the dissociation threshold. We have then only levels from $\ell = 2$ and beyond. The results of the calculations (DWA) are presented in table II, together with the close-coupling (C-C)[1] and the distorted wave diabatic (DWD) results.

The first remark concerning the results presented in table II is that the adiabatic treatment improve the results bringing the calculated linewidths very close to the converged

numerical results $\Gamma^{(cc)}$. This is gratifying and shows that the adiabatic approach may conveniently be used to accurately calculate predissociation linewidths.

On the other hand, we notice that the difference between the DWA and the DWD are not very large. This is surprising since the ArI_2 system is a fairly strong bonded molecule. In fact, even for such a system the diabatic approach is rather satisfactory for an order of magnitude estimation of the linewidths.

VII.- CONCLUSION

We have presented in this paper an adiabatic formulation for vibrational predissociation processus in van der Waals molecules. Such formulation provides an efficient and fast method to calculate vibrational predissociation linewidths (lifetimes) even in the case where the van der Waals coupling is strong.

We have shown that in the linearization approximation of the interaction potential the results of the adiabatic treatment are identical to those given by the diabatic approach. We have applied the general treatment (beyond linearization) to a model colinear ArI_2 which corresponds to a case of fairly strong coupled molecule. The results are in better agreement with the close-coupling numerical calculations [1] that the ones obtained by the use of a diabatic approach. For the ArI_2 system however, the difference between the diabatic and the adiabatic results is not large. We conclude from such calculations that the adiabatic treatment will be particularly useful for much stronger coupled complexes, such as the hydrogen bonded molecules. For those systems, however, the incorporation of rotational effects becomes necessary [17b]. The adiabatic treatment of vibrational predissociation including the rotation is the natural extension of the present work.

TABLE I

Potentials $W_v(R)$, $v = 0, 1$ and couplings $A_{01}(R)$, $B_{01}(R)$ for model colinear $Ar I_2$. The definitions and parameters of the intermolecular potential are given in the text. The values in brackets are the one obtained in the linearized approximation of section V.

R (Å)	W_o (cm^{-1})	W_1 (cm^{-1})	A_{01} ($Å^{-1}$)	B_{01} ($Å^{-2}$)
5.	394. (382.)	412. (395.)	- 2.9 (- 3.7)	9.3 (16.6)
5.2	- 54.5 (- 56.8)	- 48.5 (- 54.7)	- 1.3 (- 1.5)	5.6 (7.05)
5.4	- 187. (- 188.)	- 186. (- 188.)	- . 52 (- . 54)	2.7 (2.9)
5.6	- 194. (- 194.)	- 193.6 (- 194.)	- .16 (- .16)	1.1 (1.1)
5.8	- 160. (- 160.)	- 160. (- 160.)	- .02 (- .02)	.4 (.4)
6.0	- 121. (- 121.)	- 121. (- 121.)	+ .03 (+ .03)	.1 (.1)
6.2	- 87. (- 87.)	- 87. (- 87.)	.04 (.04)	- .001 (- .001)

TABLE II Comparison between close-coupling (C.C.) and distorted wave (adiabatic (DWA) and diabatic (DWD) vibrational predissociation half-widths for a model colinear ArI_2

Predissociated level $v' = 1$ ℓ =	(CC) $\Gamma_{v'\ell}$ (cm^{-1})	(DWA) $\Gamma_{v'\ell}$ (cm^{-1})	(DWD) $\Gamma_{v'\ell}$ (cm^{-1})
2	.13	.14	.17
3	.17	.18	.22
4	.19	.21	.25
5	.19	.21	.25
6	.17	.20	.22
7	.12	.17	.18

REFERENCES

1. J.A. Beswick and J. Jortner, "Intramolecular dynamics of van der Waals molecules", in Photoselective Chemistry, J. Jortner, R.D. Levine and S.A. Rice, ed., Wiley & Sons (1981).

2. (a) E.E. Nikitin, Opt. Spect. 9, 8 (1960) ; (b) J. Bellingsley and A.B. Callear, Trans. Faraday Soc. 67, 257 (1971) ; (c) J.R. Airey and I.W.M. Smith, J. Chem. Phys. 57, 1669 (1972) ; (d) P. Zittel and C.B. Moore, J. Chem. Phys. 59, 6636 (1973) : (e) H.M. Audibert, C. Joffrin, and J. Ducuing, Chem. Phys. Lett. 25, 158 (1974) ; (f) R.A. Lucht and T.A. Cool, J. Chem. Phys. 63, 3962 (1975).

3. G. Ewing, Chem. Phys. 29, 253 (1978).

4. (a) J. Tusa, M. Sulkes and S.A. Rice, J. Chem. Phys. 70, 3136 (1979) ; (b) G. Mc Clelland, K. Saenger, J.J. Valentine, and D.R. Herschbach, J. Phys. Chem. 83, 947 (1979) ; (c) T.D. Russell, B.M. Dekoven, J.A. Blazy and D.H. Levy, J. Chem. Phys. (to be published).

5. J. Tusa M. Sulkes, and S.A. Rice, J. Chem. Phys. 73, 5897 (1980).

6. J.B. Hopkins, D.E. Powers, and R.E. Smalley, J. Chem. Phys. 74, 745 (1981).

7. G.E. Ewing, Ann. Rev. Phys. Chem. 27, 553 (1976).

8. See for example, J.M. Calo, Geophys. Res. Lett. (USA) 7, 289 (1980).

9. For a review see, D.H. Levy, "Van der Waals molecules", in Photoselective Chemistry, J. Jortner, R.D. Levine, and S.A. Rice ed., Wiley & Sons (1981).

10. (a) J.A. Beswick and J. Jortner, Chem. Phys. Lett., 49, 13 (1977) ; (b) ibid., J. Chem. Phys., 68, 2277 (1978) ; (c) J.A. Beswick, G. Delgado - Barrio, and J. Jortner, J. Chem. Phys. 70, 3895 (1979).

11. (a) E. Thiele and R. Katz, J. Chem. Phys. 55, 3195 (1971) ; (b) V. Halavee and M. Skapiro, Chem. Phys. 21, 105 (1977) ; (c) M. Baer, G. Drolskagen and J.P. Toennies, J. Chem. Phys. to be published.

12. L. Eno and G.G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 71, 1447 (1979).

13. R.J. Bieniek, J. Chem. Phys. 73, 851 (1980).

14. N. Rosen, J. Chem. Phys. 1, 319 (1933).

15. (a) C.A. Coulson and G.N. Robertson, Proc. Prog. Soc., A337 167 (1974) ; (b) ibid., A342, 289 (1975) ; (c) G. Robertson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 1153 (1976).

16. B.I. Stepanov, Nature, 157, 808 (1946).

17. (a) G.E. Ewing, J. Chem. Phys. 71, 3143 (1979) ; (b) G.E. Ewing J. Chem. Phys. 71, 2096 (1980).

18. D.H. Levy, private communication; see also reference 9.

19. (a) J.A. Beswick and G. Delgado - Barrio, J. Chem. Phys. 73, 3653 (1980)

20. F.T. Smith, Phys. Rev., 179, 111, (1969).

21. C.L. Pekeris, Phys. Rev., 45, 98, (1934).

22. M. Abramowitz and I.A. Stegun, 'Handbook of mathematical functions', Dover, N.Y., 1965.

23. I.S. Gradshteyn and I.M. Ryshik, 'Table of integrals, series and products, Academic, N.Y., 1966.

CAPTIONS TO FIGURES

FIGURE 1 Effective potentials W_v (Eqs.(38) and (15)) used in the calculations

FIGURE 2 A_{o1} coupling (Eq.(18)) as a function of R.

FIGURE 3 B_{o1} coupling (Eq.(19)) as a function of R.

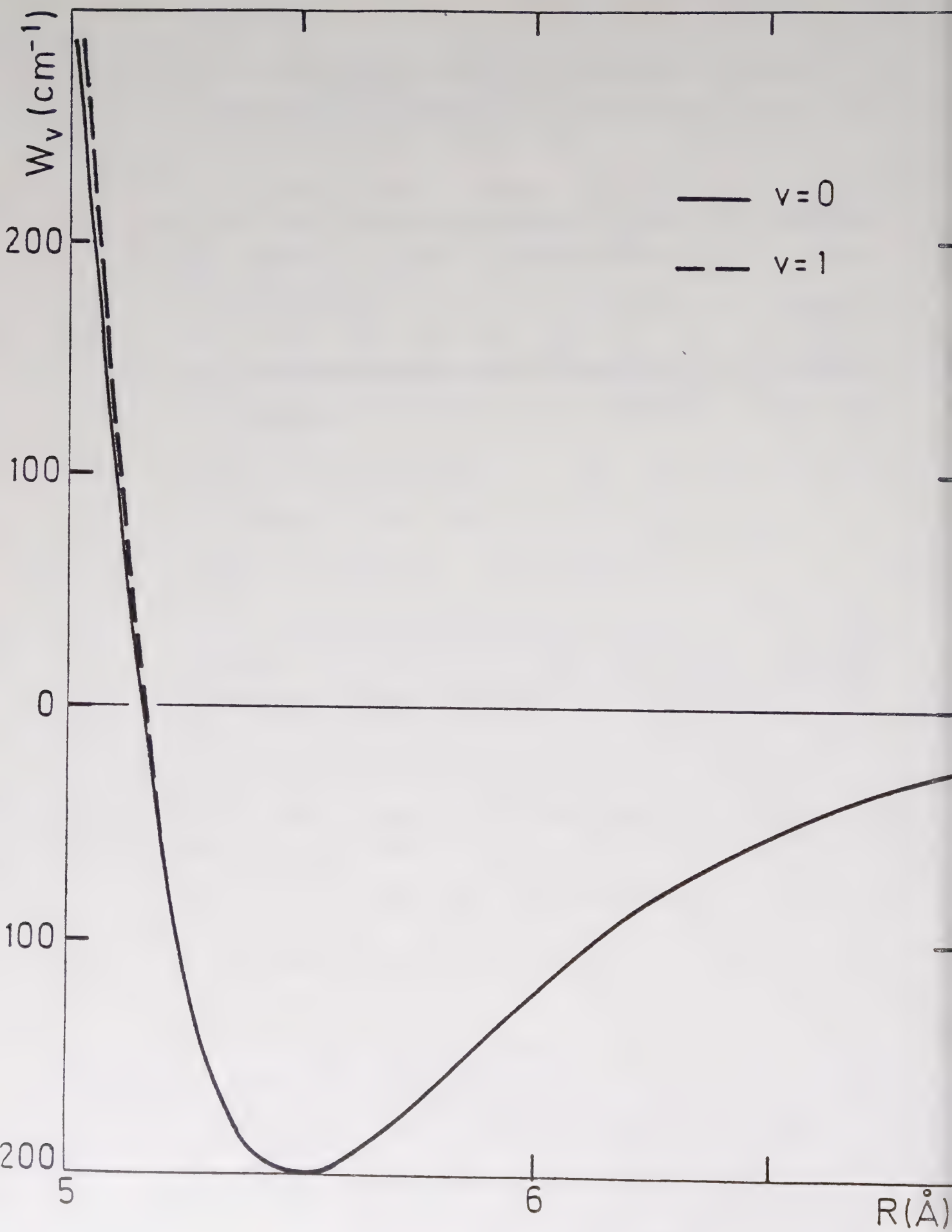


Fig. 1

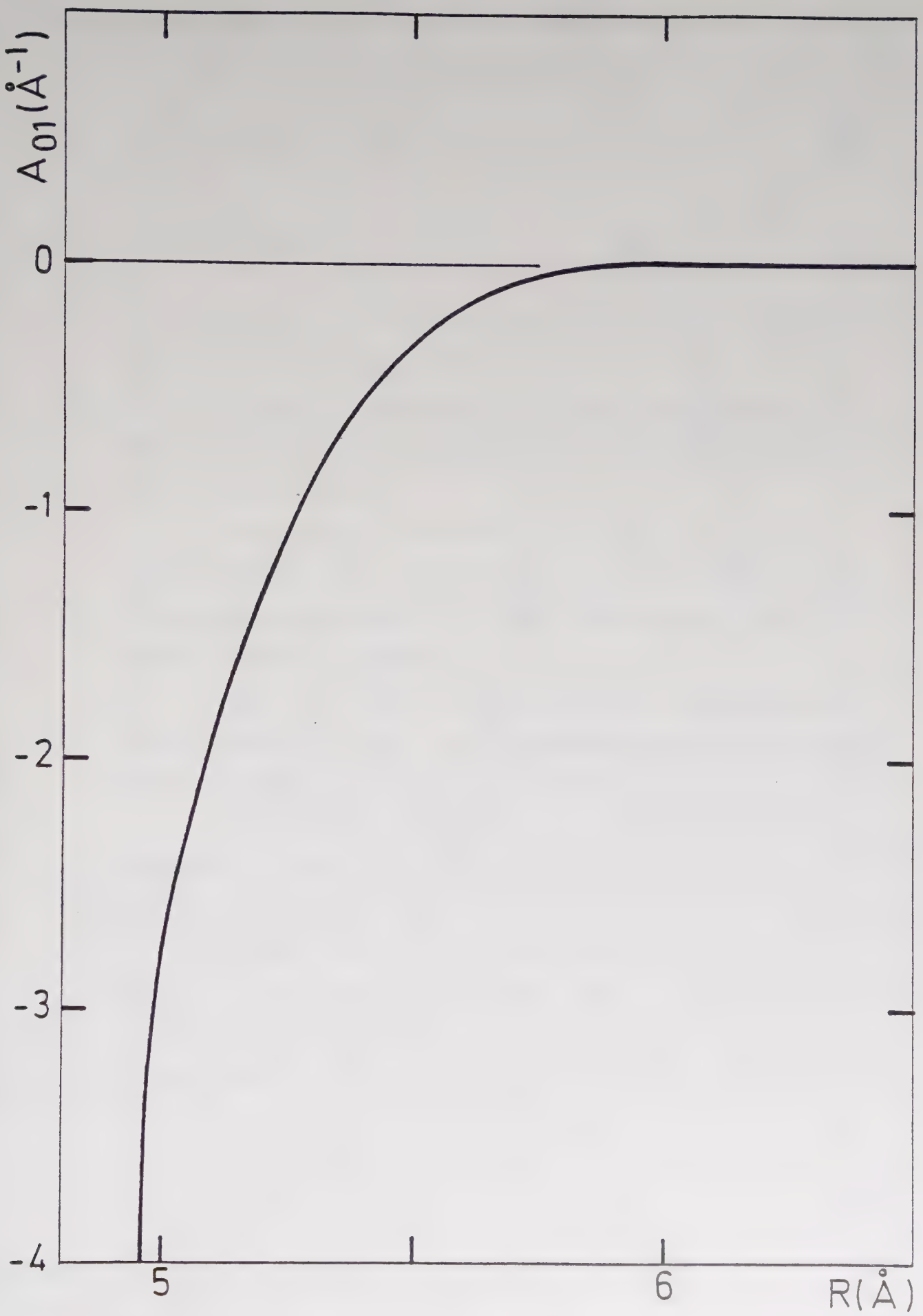


Fig. 2

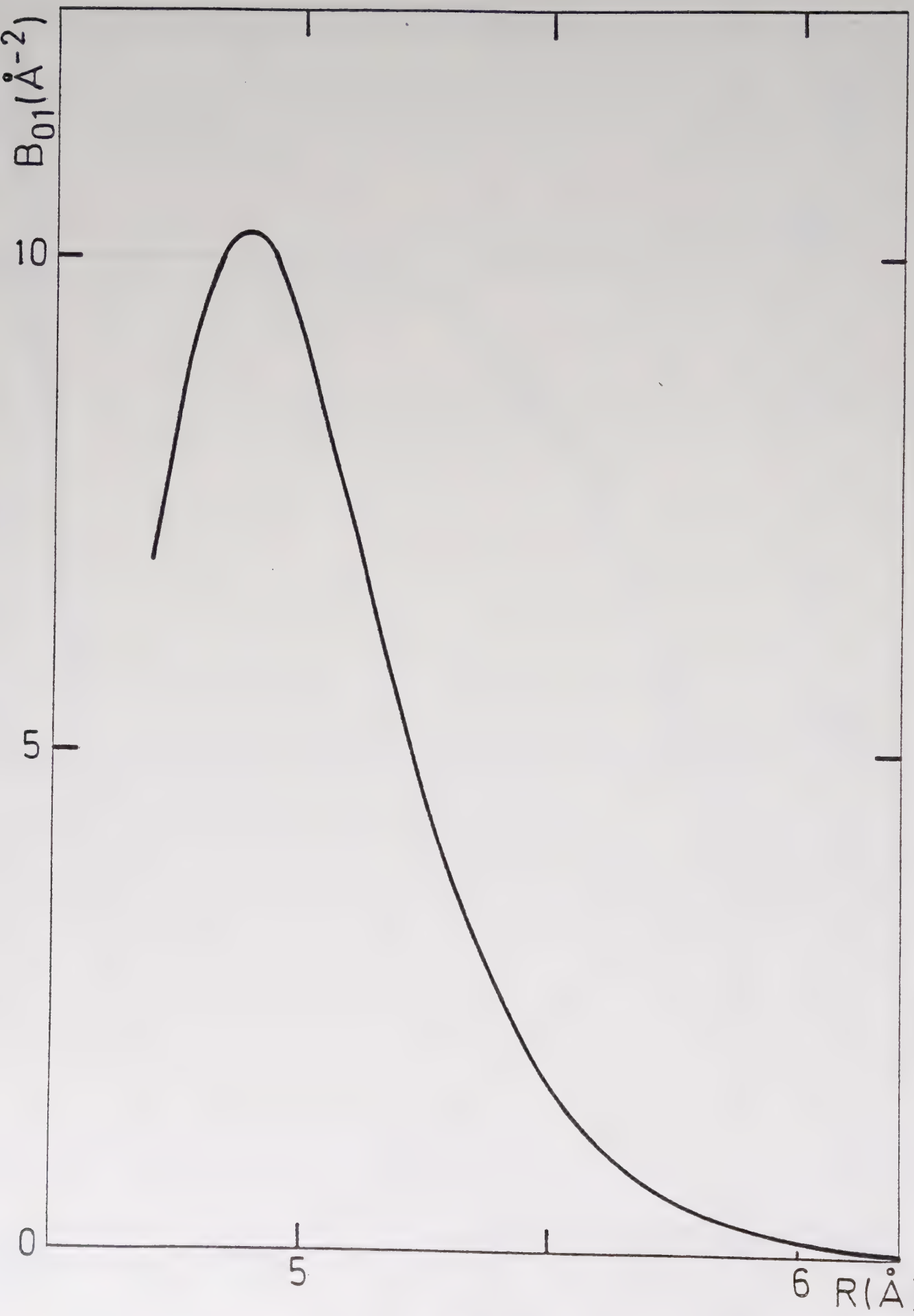


Fig. 3

SPECTROSCOPIE DU GLYOXAL

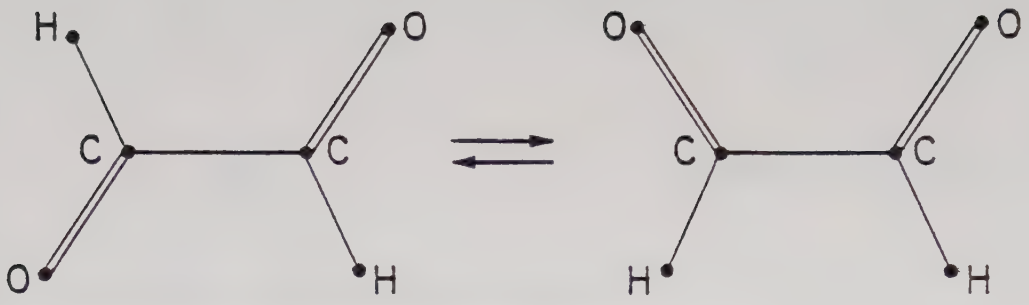
Choix du Glyoxal :

Du point de vue spectroscopique, le choix de la molécule de Glyoxal est dû à plusieurs raisons :

- le spectre d'absorption S_o S_1 est suffisamment bien résolu pour permettre l'excitation sélective des niveaux vibroniques choisis.
- il est de plus situé dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 4 000 et 5 000 Å, ce qui rend aisée l'excitation sélective d'un niveau vibronique au moyen d'un laser à colorant accordable.
- dans l'espacement entre les bandes d'émission d'un niveau vibronique excité, la fluorescence de niveaux atteints par relaxation vibrationnelle peut être observée.

Structure du Glyoxal :

Le glyoxal est un système dicarbonyle qui, de façon analogue au butadiène, tend à être plan afin d'assurer le recouvrement maximum des orbitales $p\pi$ des deux liaisons C = O. Il peut exister dans les conformations cis et trans (fig 7),



glyoxal trans glyoxal cis

Fig. 7

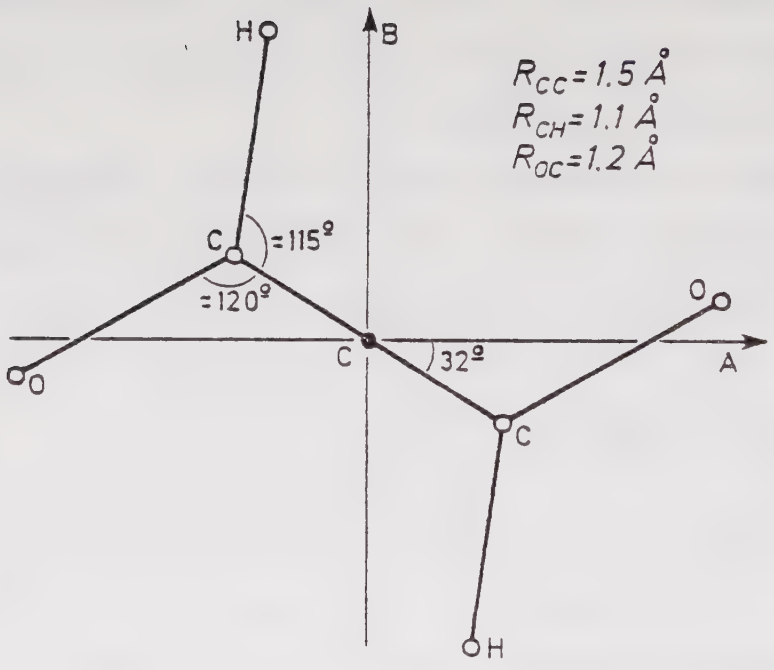


Fig. 8 - Axes d'inertie du glyoxal

la trans étant à priori favorisée car c'est celle où les atomes d'oxygène, négatifs, sont les plus éloignés, donc les répulsions coulombiennes intramoléculaires les plus faibles.

Du point de vue expérimental, la structure de la molécule a été déterminée à l'origine par diffraction électronique (réf. 31), et sa configuration a été confirmée pour être trans par des études haute résolution dans la partie IR (réf. 32), et dans la partie visible (réf. 33)du spectre. Elle est représentée sur la figure 7 . C'est une molécule centrosymétrique plane, appartenant au groupe ponctuel C_{2h} (cf Appendice 1 , page 177).

Toutefois, une série d'investigations expérimentales du spectre électronique et micro-ondes du glyoxal a prouvé la présence d'une petite quantité (1/1000 environ à T) d'un second conformère ayant la structure plane cis (groupe ponctuel C_{2v}), dont l'énergie a été évaluée à 1 100 cm^{-1} au-dessus de celle du conformère trans par effet de température (réf.34)

Les axes d'inertie : Ce sont les axes (A), (B) et (C) (dans l'ordre décroissant des constantes d'inertie associées A, B et C) représentés sur la figure 8 . Les axes (A) et (B) sont dans le plan de la molécule, ils se croisent en son centre de symétrie, l'axe (A) coupant les deux liaisons C = O à 0,55 Å de C et 0,65 Å de O et l'axe (B) étant pratiquement parallèle aux liaisons C-H. L'axe (C) est perpendiculaire au

plan de la molécule et passe par son centre de symétrie.

Les constantes d'inertie, mesurées par Birss et al (réf. 35) ont pour valeur :

état fondamental		état excité S_1	
A" = 1.8441		A' = 1.9644	
B" = 0.16007		B' = 0.15499	
C" = 0.14737		C' = 0.14362	

Ces constantes permettent de retrouver de façon satisfaisante les paramètres géométriques déterminées par Kuchitsu (réf. 31) pour l'état fondamental, dans des expériences de diffraction électronique, et de prévoir ceux de l'état excité. Ces prévisions ont été raffinées lors de travaux ultérieurs portant sur un ensemble de modifications isotopiques du glyoxal C_2HDO_2 (réf. 36a), $C_2D_2O_2$ (réf.36b), $C_2H_2{}^{18}O_2$ (réf.36c)et $^{13}C_2H_2O_2$ (réf. 36d)

	Ramsay		Kutchitsu
Paramètre	état excité $S_1(^1A_u)$	état fondamental $S_o(^1A_g)$	état fondamental $S_o(^1A_g)$
CH	1.115 ± 0.010	1.109 ± 0.008	1.116 ± 0.008
CO	1.252 ± 0.016	1.202 ± 0.012	1.207 ± 0.002
CC	1.460 ± 0.025	1.527 ± 0.017	1.525 ± 0.003
HCC	114 ± 4	115.3 ± 3	112.2 ± 1.7
OCC	123.7 ± 0.3	121.15 ± 0.15	121.2 ± 0.2

Pour nos calculs, nous avons utilisé les paramètres de Kuchitsu pour l'état fondamental, et ceux de F. W. Birss et al pour l'état excité.

La transition S_oS_1 :

Des analyses vibrationnelles détaillées de cette transition dans $C_2H_2O_2$ et $C_2D_2O_2$ ont été menées par Brand*, qui a attribué ces bandes à la transition $^1A_u \leftarrow {}^1A_g(\pi^* \leftarrow n)$. King a montré par des analyses rotationnelles partielles des bandes O-O que celles-ci avaient une structure de type C, en accord avec l'attribution de Brand. Du fait que le glyoxal possède deux groupements carbonyles conjugués, la transition caractéristique d'un carbonyle $n \rightarrow \pi^*$ est ramenée vers le visible (fig. n° 9) : le glyoxal est un solide jaune à température ordinaire.

Toutefois la force d'oscillateur $^1A_g \rightarrow {}^1A_u$ est très faible ($\varepsilon \sim 5$ (réf. 37), $T \sim 10\text{-}20$ µ sec (réf.38)). La transition $n \rightarrow \pi^*$ est en effet toujours faible pour le groupe carbonyle : pour expliquer ce point, Pratt a introduit la notion de symétrie locale, qui interdit cette transition(réf39). Le concept de symétrie locale est basé sur le fait que pour déterminer l'intensité de la transition, la seule partie de l'orbitale π^* qui est importante est celle qui provient de l'orbitale $2p_\pi$ de l'atome d'oxygène : de ce fait, seule la

* réf. 40

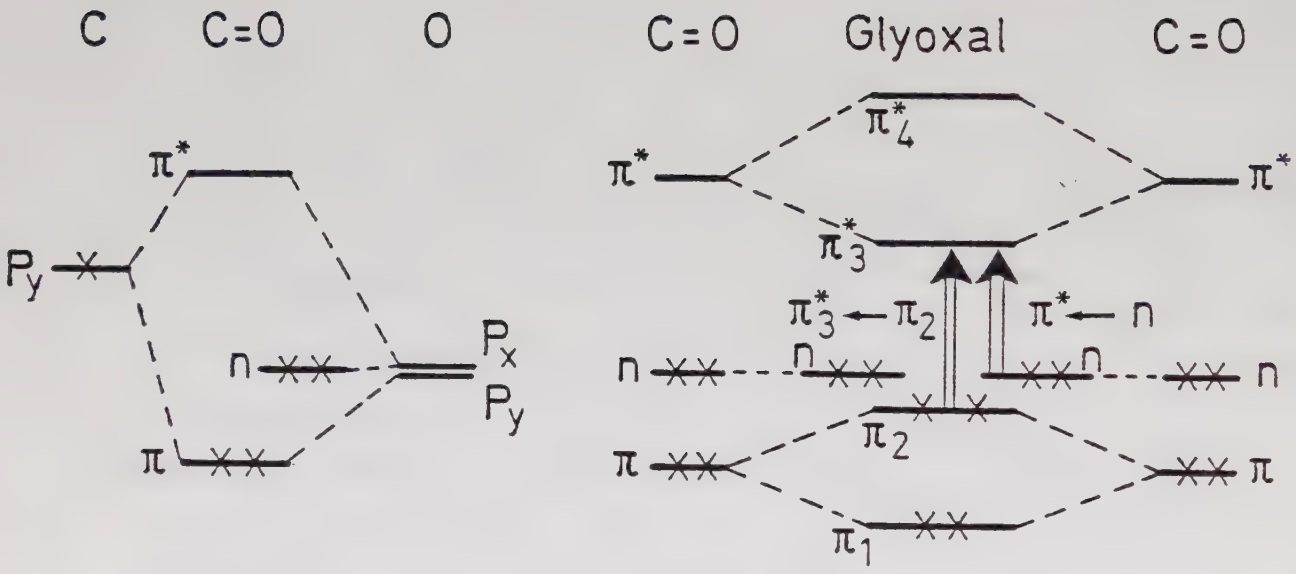


Fig. 9 - Diagramme des orbitales du glyoxal : transitions $\pi^* \leftarrow n$ et $\pi^* \leftarrow \pi$

symétrie des orbitales $2p_\pi$ et n par rapport à l'atome O centrosymétrique doit être considérée. Pour les transitions impliquant le mode ν_8 (seul mode de symétrie B_g), une part non négligeable de l'intensité provient de la forte transition $\pi_2 - \pi_3^*$ ($^1B_u - {}^1A_g$) d'énergie plus élevée (fig. 9) par le mécanisme de Herzberg Teller (cf Appendice 2 page 192) (réf. 40). Ramsay et coll. (réf. 35) ont observé les bandes correspondantes de type A + B dans la transition $8'_o$, et B. Soep et A. Tramer (réf.41) par une étude en jet supersonique, ont déterminé la direction du moment de transition.

Croisement intersystème ; phosporescence :

Les spectres de magnéto-rotation et de phosphorescence (réf. 42) ont montré l'existence d'une transition à 5 300 Å, 10^{-3} plus faible que la précédente, due à la transition intersystème n π^*, $^3A_u \leftarrow {}^1A_g$.

La perturbation sur les états ^1A_u due à la présence des états triplets est faible, car la densité de niveaux triplets est de l'ordre de 1 niveau/cm^{-1} , et l'élément de matrice $|\langle S|V_{s.o.}|T\rangle|$ dû au couplage spin-orbite est de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} (réf. 43).

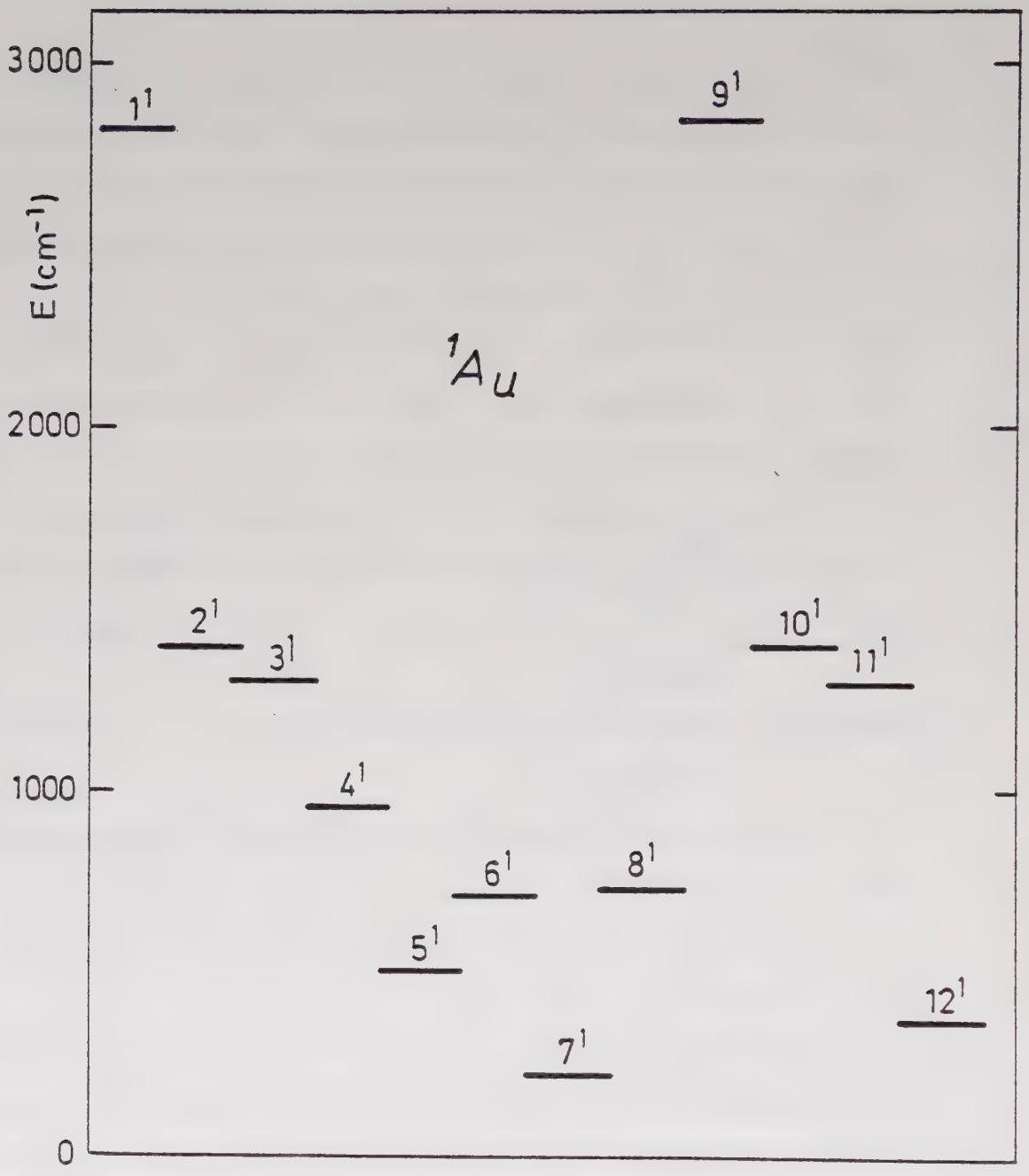


Diagramme des niveaux vibrationnels du Glyoxal dans l'état électronique excité ^1A_u.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

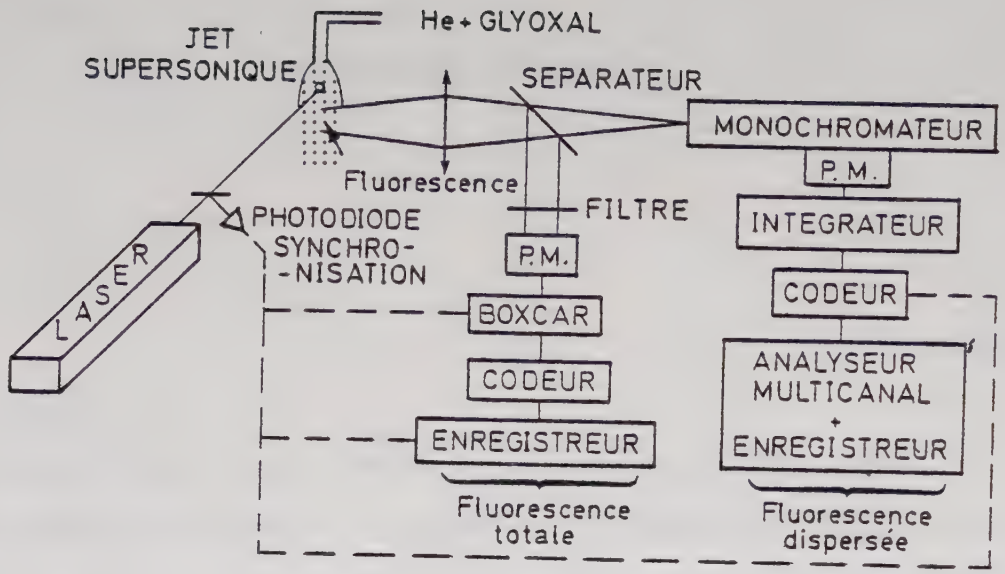
Introduction

L'objet principal de notre étude est l'identification des niveaux fluorescents du fragment glyoxal résultant de la prédissociation vibrationnelle de complexes du glyoxal formés dans le jet.

Pour cela, nous avons étudié les spectres d'émission des fragments glyoxal après différentes photo-excitations laser du complexe.

Auparavant, il a été nécessaire d'identifier les complexes et d'estimer l'ordre de grandeur de leur vitesse de dissociation : ceci nous a conduits à enregistrer des spectres d'excitation résolus spectralement (qui donnent l'intensité de fluorescence d'une raie particulière du fragment glyoxal en fonction de la longueur d'onde d'excitation) et à déterminer la vitesse d'apparition et de disparition de ce fragment.

Le montage expérimental est celui utilisé par C. Jouvet et B. Soep (réf.29) lors de leur étude sur la relaxation électronique du glyoxal par collisions froides (collisions de très basse énergie) dans le jet, avec quelques modifications.



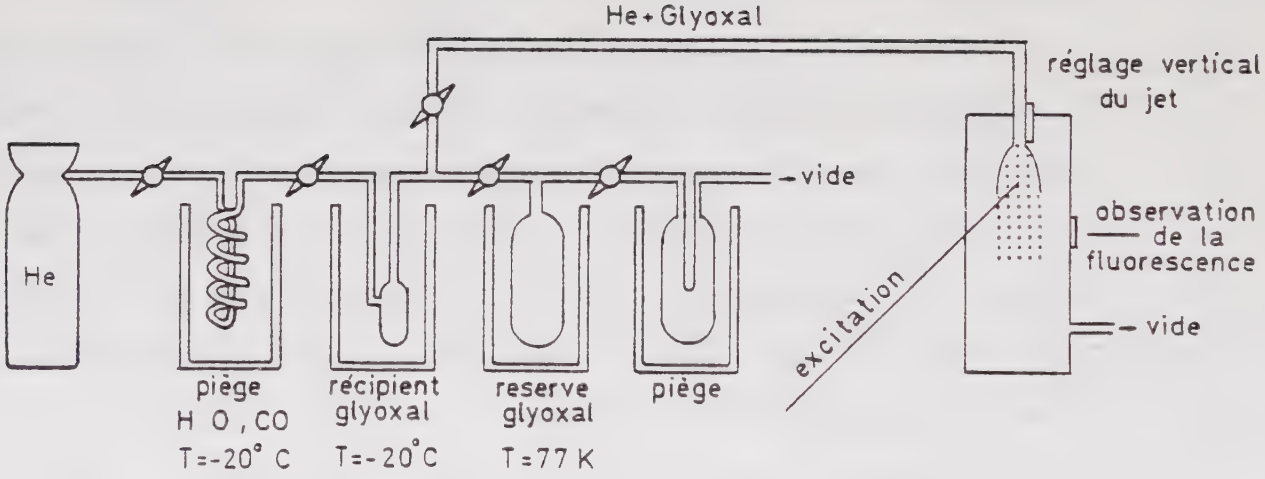


Fig. 10 - Ensemble du montage expérimental

Il est décrit sur la fig. 10 . Il comprend :

- un laser à colorant accordable, pulsé, source d'excitation
- un jet supersonique, lieu d'expérience
- une optique de détection
- une chaîne de mesure électronique.

La source lumineuse.

C'est un laser à colorant pompé par un laser à Yag triplé en fréquence.

le laser à Yag. Il fournit des impulsions de 200 mJ sur 10 ns à un taux de répétition de 10 Hz, à 3500 Å. Le faisceau du Yag est divisé en quatre de façon à pomper un oscillateur à colorant suivi de trois amplificateurs.

l'oscillateur du colorant reçoit 10 % du faisceau et possède une finesse de 0,07 cm^{-1}. Il est continûment accordable sur 1000 cm^{-1} en utilisant la coumarine 120 ou le stilbène 3, grâce au montage "Littmann". Dans ce montage, décrit dans la réf 29, la sélection de la fréquence est opérée à l'aide d'un réseau à incidence rasante (R, 2800 traits) éclairé par le faisceau agrandi du laser.

le réglage de la fréquence est réalisé par rotation d'un deuxième réseau R_2(1600 traits) renvoyant le faisceau dans le premier ordre.

Ce montage permet une grande sélectivité (0.07 cm^{-1})

puisque tous les traits du réseau R_1 sont éclairés, accompagnée d'une plage d'accord importante (1000 cm^{-1}). Toutefois, pour assurer la stabilité de l'excitation d'une raie, la résolution de ce laser peut toujours être réduite à 0.3 cm^{-1}.

La chaîne des trois amplificateurs amène le faisceau à une énergie finale de 2 mJ/pulse. Après filtrage spectral de la superradiance des amplificateurs, celui-ci est focalisé avec une lentille de 2m de focale sur le jet libre.

Le jet libre

Critères: Dans un jet supersonique, il existe une zone privilégiée où la détente peut être assimilée à une détente dans un vide parfait, c'est à dire que les molécules dans cette partie du jet n'ont pas d'interaction avec le gaz résiduel de l'enceinte : cette zone est appelée "jet libre" ou "bouteille de Mach", et c'est dans cette partie qu'on fait les observations. Il faut donc :

- qu'elle soit la plus grande possible
- que la température y soit la plus basse possible
- qu'elle comporte le plus possible du complexe à étudier.

D'autre part, on sait que :

- la taille de la bouteille de Mach dépend uniquement de la vitesse de pompage,
- la température finale des molécules dépend du nombre total de collisions, qui est proportionnel à P_oD,

- le nombre de complexes formés dépend, lui, du nombre de collisions triples au point où l'énergie de collision est inférieure à l'énergie de dissociation des complexes, qui est proportionnel à $P_o^2 D$.

On en conclut donc que, pour une température finale donnée ($P_o D$), on aura intérêt à travailler avec une pression P_o élevée.

D'autre part, la zone d'observation ne doit pratiquement plus comporter de collisions susceptibles soit de fragmenter le complexe excité lui-même ce qui entrerait en compétition avec le processus de prédissociation vibrationnelle qu'on veut étudier, soit de relaxer les espèces formées par la dissociation du complexe.

Description : L'appareil est celui utilisé par C. Jouvet et B. Soep. Son schéma est donné Fig.11 (réf 29).

- le pompage : est assuré par une pompe "roots" de grand débit (450 m^3/h à 10^{-1} torrs), suivie d'une pompe primaire de 45 m^3/h à 1 torr.

Dans ces conditions, en utilisant un diaphragme de 32 µm, la pression P_1 varie de 20 à 240 torrs pour des pressions d'injection P_o variant de 5 à 60 Bars pour l'Hélium.

La bouteille de Mach est limitée par le disque de Mach qui se situe dans notre cas à une distance x_m = 0,8 cm du diaphragme.

- zone d'excitation : pour pouvoir choisir à quelle distance du diaphragme on excite (zone avec ou sans collision),

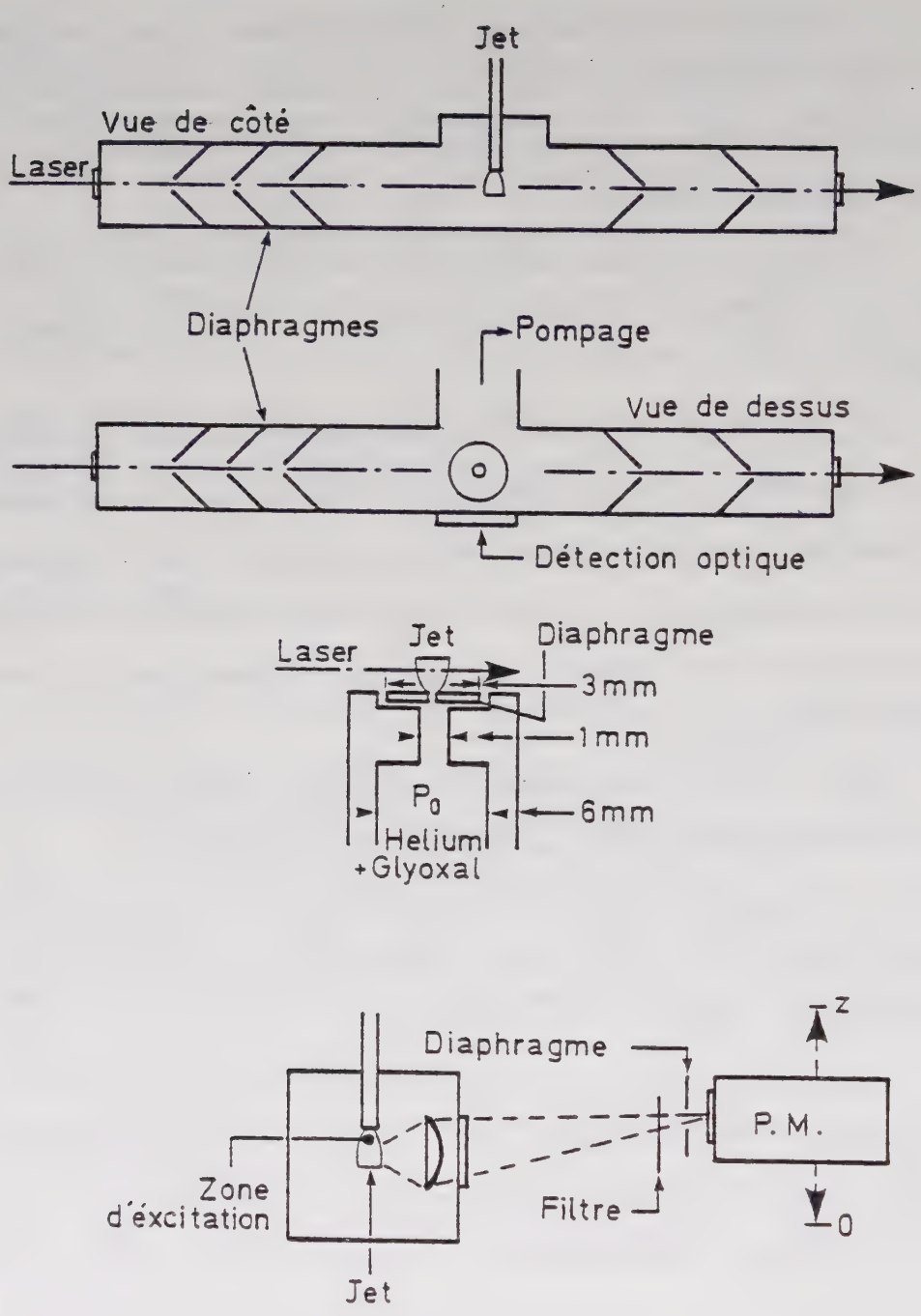


Fig. 11 - Description du jet

l'excitation optique se fait perpendiculairement au jet, et un réglage fin permet de déplacer le jet par rapport au faisceau laser.

Pour que cette distance au diaphragme garde une signification, il faut que la "tache" laser soit la plus petite possible : c'est pourquoi le laser est focalisé sur la zone de silence (bouteille de Mach) et diaphragmé, afin d'éliminer une partie de la diffraction ; ceci détermine une zone d'excitation de 0,2 mm^2 environ.

Les expériences ont été réalisées à la distance optimum de 3 mm du diaphragme de façon que le signal soit maximum, le nombre de collisions étant minimum. (Avec nos données, en appliquant la formule $n = 0.138 \left(\frac{1}{\left(\frac{x_1}{D}\right)^{\gamma-1}} - \frac{1}{\left(\frac{x_2}{D}\right)^{\gamma-1}} \right)$ où n est le nombre de collisions moyen par molécule dans la zone d'observation comprise entre les distance x_1 et x_2 du diaphragme de diamètre D, formule valable à $\frac{x}{D} >> 1$ ($x = 3$ mm, $D = 32$ µ) on trouve $n \simeq 10^{-2}$).

- les composants du jet :

* Le gaz vecteur utilisé le plus souvent était l'Hélium, dont les complexes avec le glyoxal ne se forment qu'à haute pression ($c < 5$ % à $P_o \simeq 50$B). Parfois on a aussi utilisé le gaz complexant lui-même (c'est le cas bien sûr pour les expériences sur les complexes glyoxal-Hélium, mais aussi pour une partie des expériences sur les complexes glyoxal-Argon, et pour celles sur les complexes glyoxal-Néon).

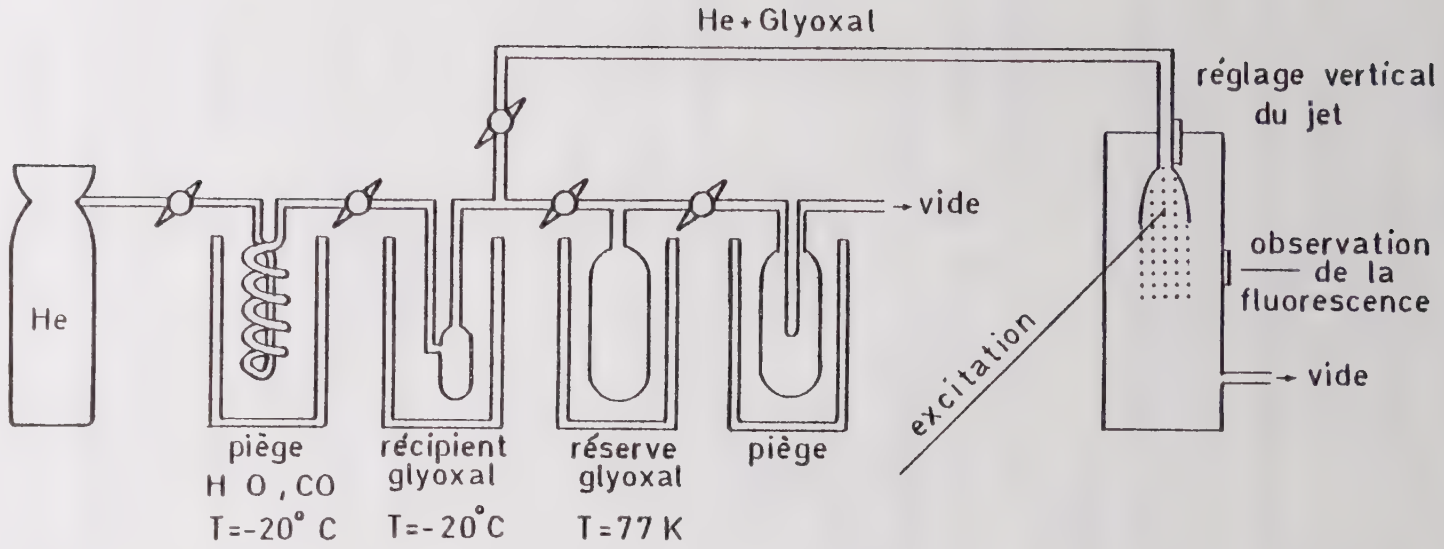


Fig. 12 - Montage expérimental (détail)

Mais comme le néon et l'argon se condensent beaucoup plus facilement que l'Hélium, ils limitent la pression d'injection à une valeur beaucoup plus faible que pour l'Hélium ($P_o \sim 5B$), ce qui entraîne une température des complexes plus élevée, donc une résolution moins grande. Dans le cas de H_2, ce sont les dangers d'inflammation qui nous ont amenés à utiliser l'Hélium comme gaz vecteur.

* Le gaz complexant (H_2, Ar) est mélangé dans une bouteille avec l'Hélium, dans une proportion d'environ 5 %, la pression du mélange étant de l'ordre de 100 Bars.

* Le glyoxal : il est préparé dans une ligne de vide spéciale par décomposition de son trimère en présence de P_2O_5 à 170°C, puis distillé plusieurs fois sous vide à - 150°C. Ensuite le glyoxal est condensé dans un réservoir principal maintenu à la température de l'azote liquide. Une partie en est condensée pour utilisation dans une réserve métallique maintenue à -20°c.

Le mélange final est obtenu en faisant passer le mélange gaz vecteur + gaz complexant au travers de la réserve de glyoxal à -20°C (fig 12): la quantité de glyoxal entraîné ne dépend théoriquement que de sa pression de vapeur saturante à - 20°C (si le débit est suffisamment faible pour qu'on puisse supposer que la saturation est atteinte). Si on suppose qu'elle change peu du glyoxal deutéré au glyoxal normal, alors $p_s(-20°C)$ = 9 torrs (d'après Ten Brink (réf. 44)), mais on trouve alors $p_s(0°C)$ = 56 torrs alors que C. Jouvet trouvait $\sim$ 20 torrs

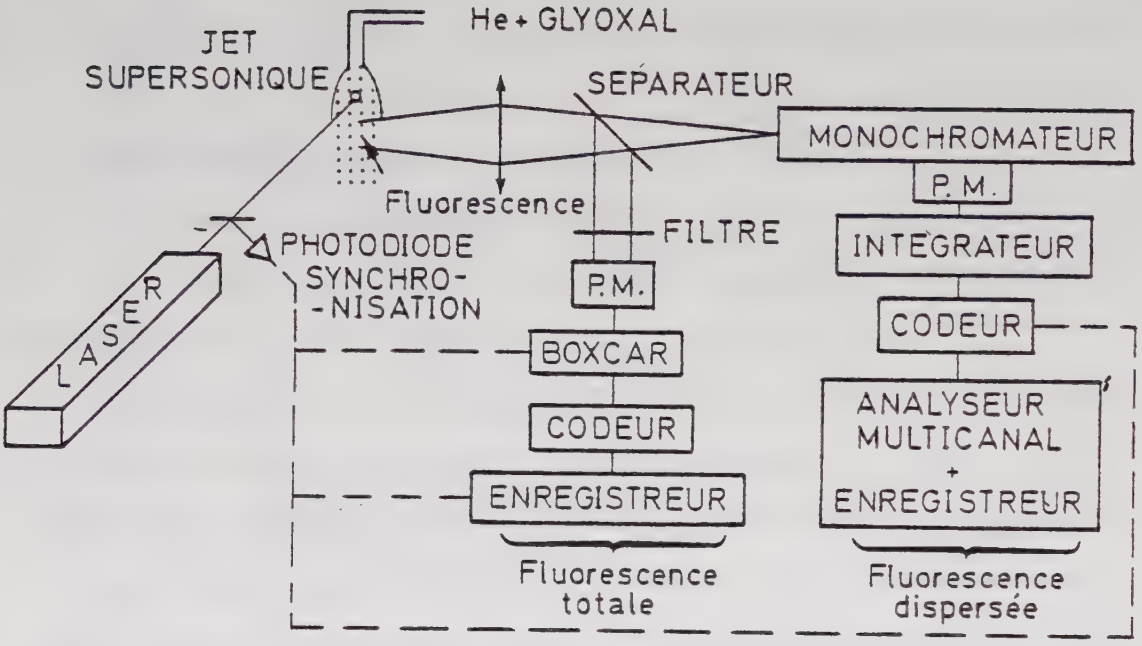


Fig. 13 - Montage expérimental (détail)

(par mesure de densité optique avec un spectrophotomètre Cary 14). Toutefois, la quantité de glyoxal entraîné est difficilement reproductible car il polymérise facilement sur les parois du réservoir.

Détection optique

La détection optique permet de suivre, sur deux canaux indépendants, la fluorescence des espèces pendant un temps de transit de 1µs. Ces deux canaux sont un monochromateur dispersant la fluorescence suivi d'un photo-multiplicateur d'une part, et un photo-multiplicateur avec un filtre recueillant toute l'émission au-delà d'une fréquence de coupure d'autre part.

Le schéma est décrit sur la figure 13.

La lumière est collectée par une lentille sphérique de grande ouverture (f/0.8), réalisant une image agrandie par un facteur 20 de la zone lumineuse : ceci permet de recueillir avec une grande efficacité la lumière de la zone froide et d'adapter l'ouverture du faisceau à celle du monochromateur.

Le temps de mesure est limité à 1 µs par le temps de transit de l'image des molécules fluorescentes le long de la fente.

La résolution du monochromateur dans les mesures suivantes sera de 50 cm^{-1}, et le pointé sur une raie d'excitation précis à quelques cm^{-1} pour la mesure absolue (.1 cm^{-1} en relative).

Le photomultiplicateur recevant la fluorescence non dispersée de la zone froide sur tout le diamètre de sa photoca-

thode est protégé de la lumière diffusée du laser par un filtre Kodak n° 2 et un verre gris atténuant l'intensité lumineuse reçue par un facteur 100.

L'intérêt de ce deuxième canal est double :

- faire simultanément des spectres d'excitation en fluorescence totale et résolue (pour la fluorescence résolue, on choisit une raie d'émission qui ne corresponde pas au niveau excité du glyoxal : de cette façon, les transitions correspondant au complexe ne sont pas écrasées par celles du glyoxal libre).

- suivre l'intensité totale émise pendant le déroulement d'un spectre de fluorescence, afin de vérifier qu'elle ne fluctue pas (variation < 10 %).

Montage électronique

Le signal électrique à la sortie du photo-multiplicateur refroidi peut passer par deux chaînes de mesures selon le type d'expérience

Pour l'enregistrement de spectres, le nombre de photons recueillis en 1 µs après le pulse d'excitation laser est trop élevé ($\sim$ 100) pour utiliser des techniques de comptage de photons : le signal est intégré sur un amplificateur de charges, et le signal résultant, proportionnel au nombre de photons recueillis, est numérisé par un codeur analogique digital puis enregistré sur un système multicanal Zoomax, qui donne le

spectre final : ce spectre est stocké sur bande magnétique.

Pour la détermination de durées de vie, le signal électrique du photo-multiplicateur est dirigé, après amplification pour obtenir un signal de l'ordre de 500 mV, sur un échantillonneur binaire à portes ATNE : le signal (fig.13) est échantillonné par une série de portes distantes de 5ns et donnant un signal 0 ou 1 selon l'amplitude du signal.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction

En utilisant le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent, j'ai pu étudier les complexes du glyoxal avec :

- différents atomes de gaz rare : Ar, Ne, He
- deux isotopes d'une petite molécule, H_2 et D_2.

Pour cette étude, trois types de spectres ont été enregistrés :

a) des spectres d'excitation de la fluorescence totale, où l'intensité de toute la fluorescence est tracée en fonction de la fréquence d'excitation du laser : ces spectres permettent de repérer les fréquences d'absorption du complexe.

b) des spectres d'excitation de la fluorescence d'une bande choisie, où l'intensité de fluorescence de cette seule transition (sélectionnée par le monochromateur) est tracée en fonction de la fréquence d'excitation du laser ; la transition dont on trace le spectre d'excitation correspond à un niveau atteint par la prédissociation vibrationnelle, et ne se superpose pas dans la mesure du possible à une transition originaire du niveau excité du glyoxal. Dans les meilleures conditions, le spectre ainsi obtenu ne correspond qu'aux

complexes, les raies du glyoxal étant éliminées. Dans tous les cas, mêmelorsqu'il n'est pas possible d'éliminer les transitions du glyoxal, les complexes sont mis en évidence d'une façon plus claire que dans un spectre d'excitation de la fluorescence totale, mais il est nécessaire d'avoir une idée des niveaux atteints par la prédissociation vibrationnelle.

c) des spectres de fluorescence, obtenus par l'excitation sélective d'un niveau vibrationnel de l'état ^1Au du glyoxal et de ses complexes : la fréquence du laser étant fixée à la valeur qui correspond à l'excitation de ce niveau, l'intensité de la fluorescence sélectionnée par le monochromateur est tracée en fonction de la fréquence qu'il sélectionne. Ces spectres, tracés pour l'excitation d'une raie du glyoxal pur, permettent de repérer les transitions originaires du niveau initialement excité du glyoxal lui-même et de les éliminer des spectres de complexes, et, tracés pour l'excitation d'une raie des complexes, ils permettent de déterminer les niveaux atteints par la prédissociation vibrationnelle.

d/ Des courbes de décroissance de la fluorescence totale ou d'une fluorescence sélectionnée par le monochromateur ont aussi été enregistrées en fonction du temps, pour déterminer la nature des espèces fluorescentes (le complexe ou le fragment glyoxal) et la durée de vie du complexe excité.

Dans ce qui suit, je présente d'abord les spectres de fluorescence du glyoxal pur, les résultats concernant les complexes glyoxal-H_2 et glyoxal-D_2, avec la position et la

nature des raies du complexe, et les voies de la prédissociation vibrationnelle pour les transitions étudiées (2_0^1, 8_0^1 5_0^1 et 8_0^1 7_0^2, 8_0^1, 5_0^1 et 7_0^2 pour H_2, 8_0^1 et 5_0^1 pour D_2). Puis dans une deuxième partie viennent les résultats concernant les complexes du glyoxal avec un atome de gaz rare : Ar où les transitions étudiées sont 2_0^1, 8_0^1, 5_0^1 et 7_0^2, Ne avec l'étude de 8_0^1 et 5_0^1 et He pour la transition 8_0^1, avec pour chacun la position du ou des complexes, éventuellement leur nature, et les voies de la prédissociation vibrationnelle.

Fluorescence du glyoxal pur :

Des spectres de fluorescence (de type c)* du glyoxal non complexé ont été enregistrés pour l'excitation des niveaux de vibration suivants : 0^0, 7^1, 7^2, 5^1, 8^1, 8^1 7^2, 8^1 5^1 et 2^1, afin de permettre une attribution plus facile des niveaux atteints par le fragment glyoxal lors de la prédissociation vibrationnelle des complexes étudiés.

De plus, ces spectres ont été enregistrés à différentes distances du jet, afin de déterminer à quelle distance la relaxation vibrationnelle par collision est négligeable : sur les figures 14 à 21 sont présentés, pour chacun des niveaux cités plus haut :

- le spectre de fluorescence lors de l'excitation du niveau vibrationnel étudié du glyoxal, enregistré dans les conditions normales (x = 3 mm du jet)

---

*voir § C p. 104

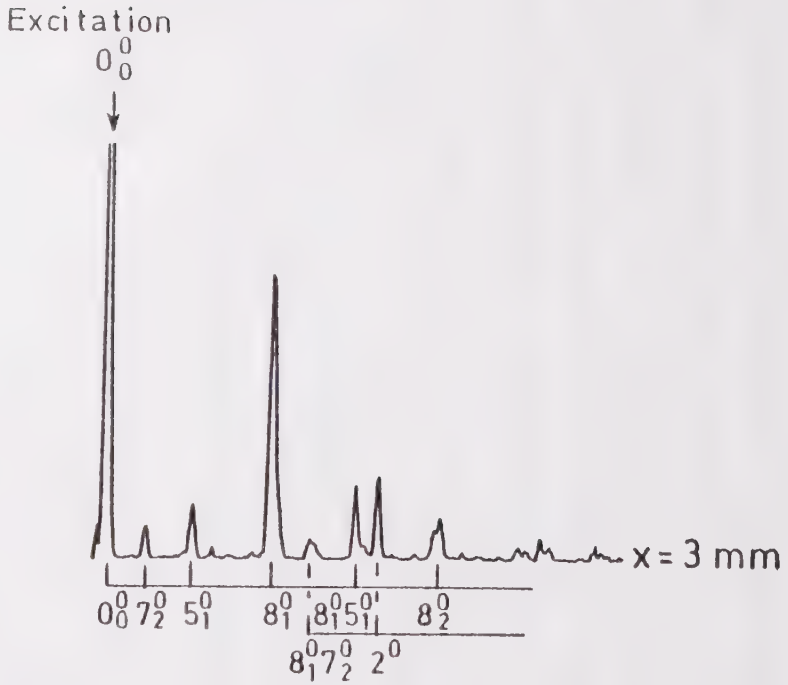


Fig. 14 - Spectre de fluorescence du niveau 0° du glyoxal.

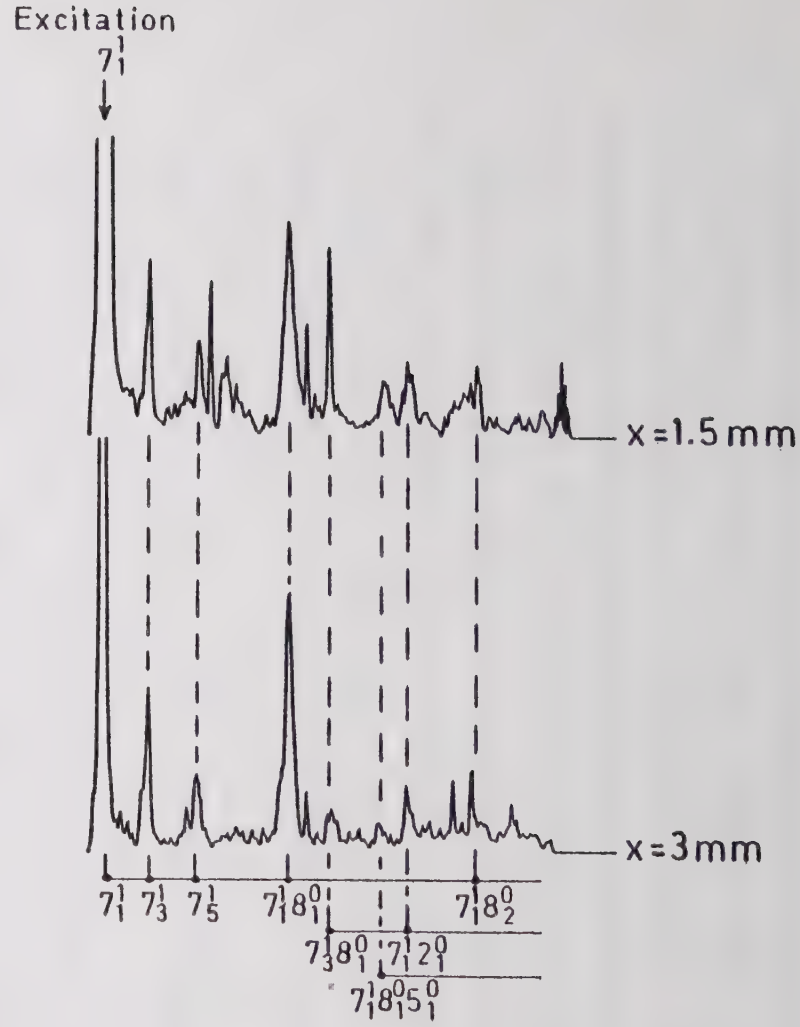


Fig. 15 - Spectre de fluorescence du niveau 7^1 du glyoxal.

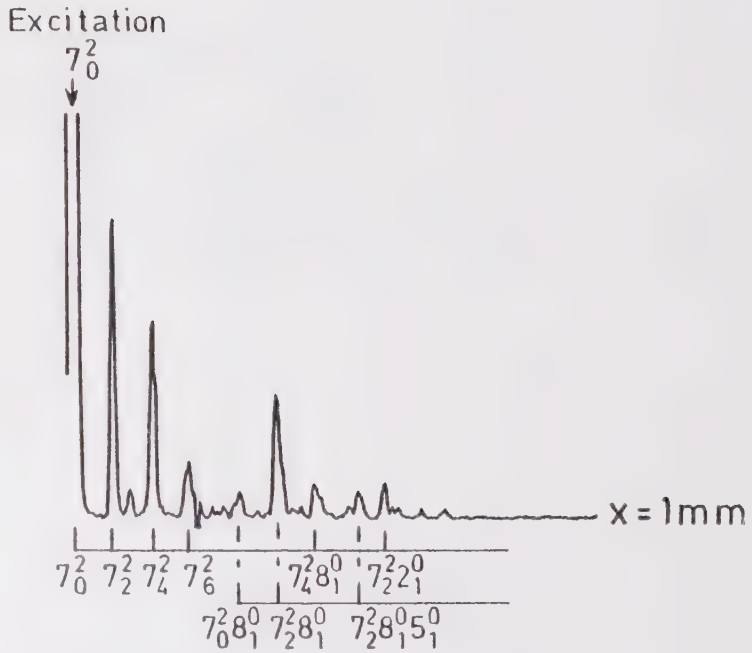


Fig. 16 - Spectre de fluorescence du niveau 7^2 du glyoxal.

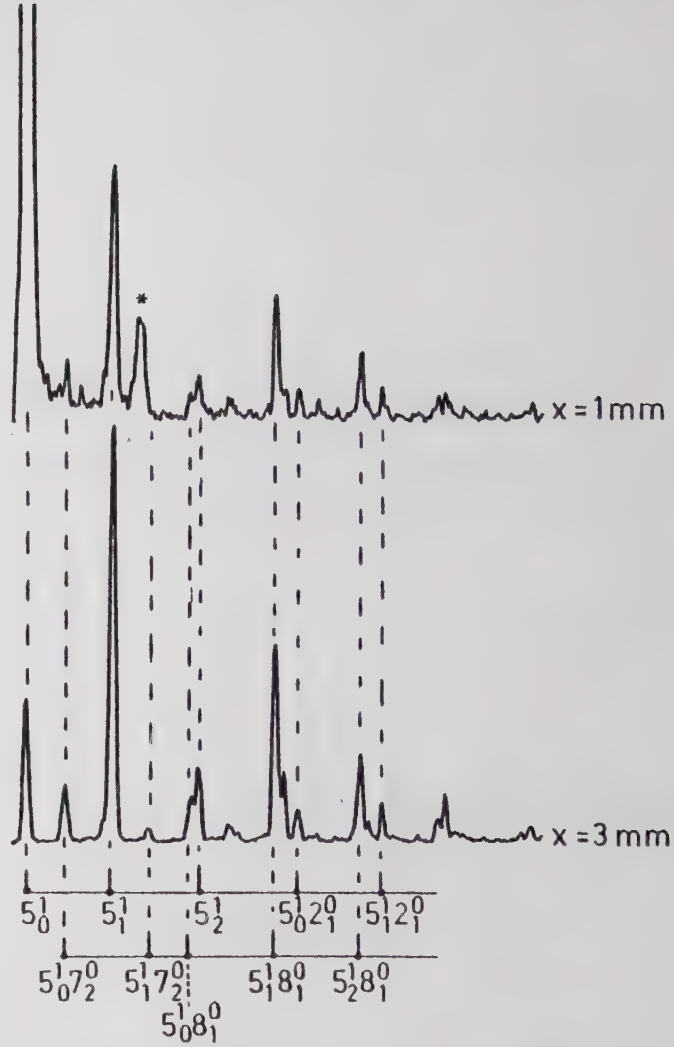


Fig. 17 - Spectre de fluorescence du niveau 5^1 du glyoxal.

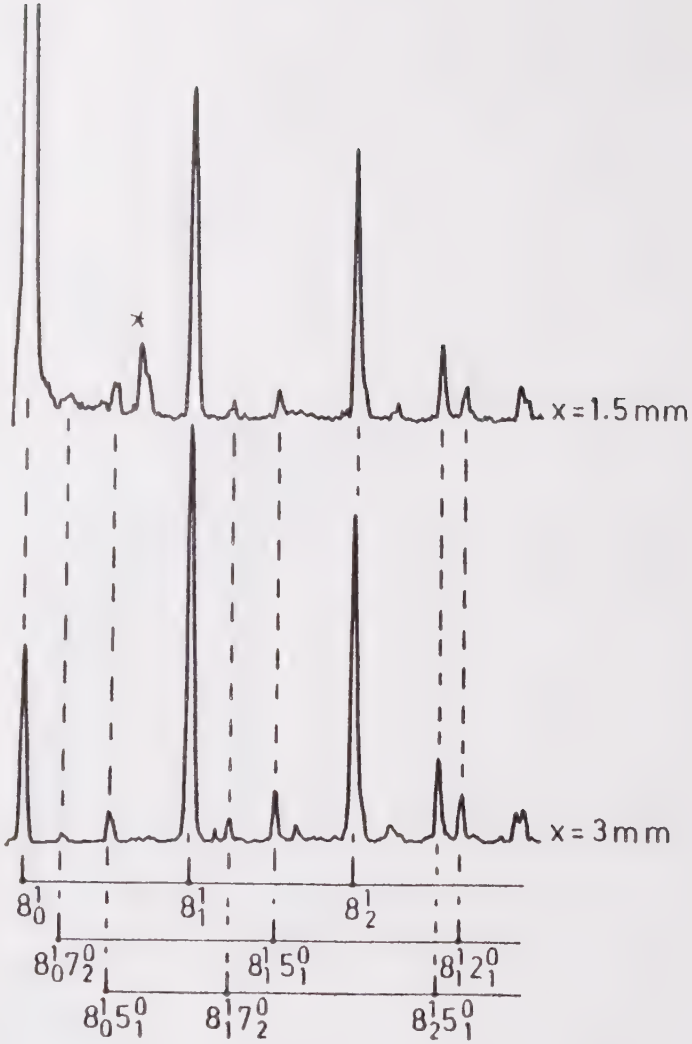


Fig. 18 - Spectre de fluorescence du niveau 8^1 du glyoxal.

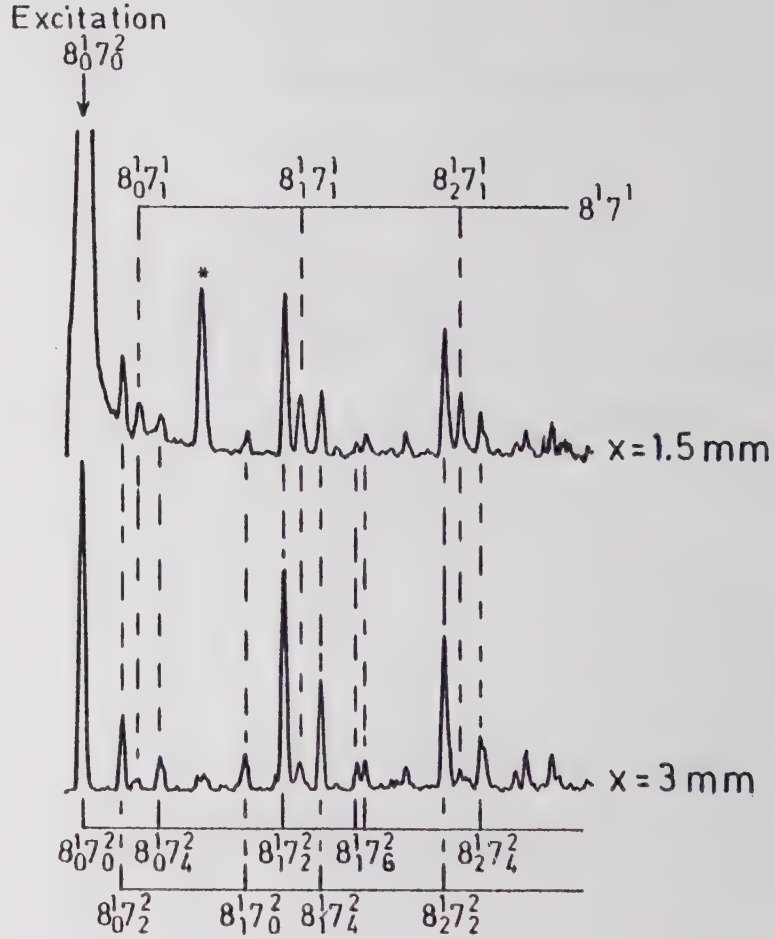


Fig. 19 - Spectre de fluorescence du niveau $8^1 7^2$ du glyoxal.

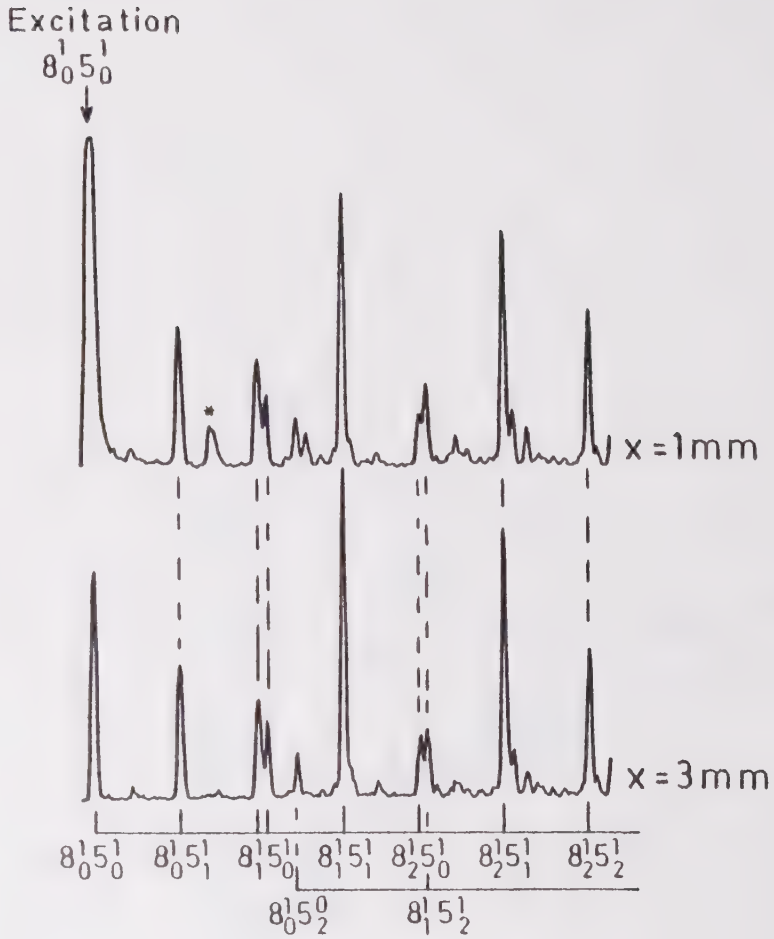


Fig. 20 - Spectre de fluorescence du niveau $8^1 5^1$ du glyoxal.

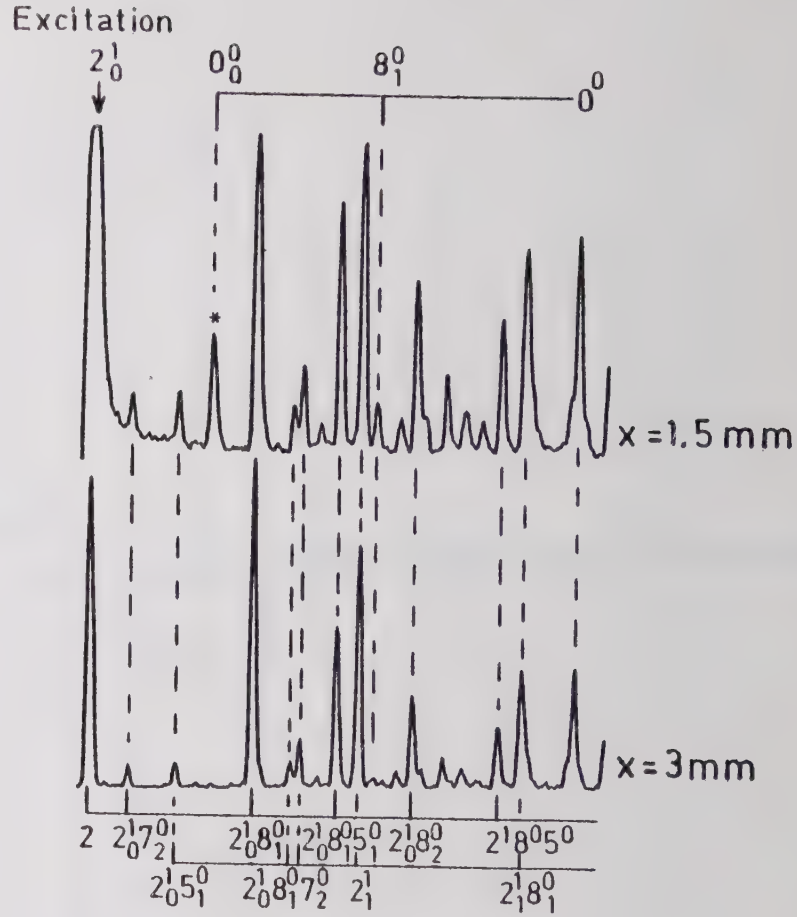


Fig. 21 - Spectre de fluorescence du niveau 2^1 du glyoxal.

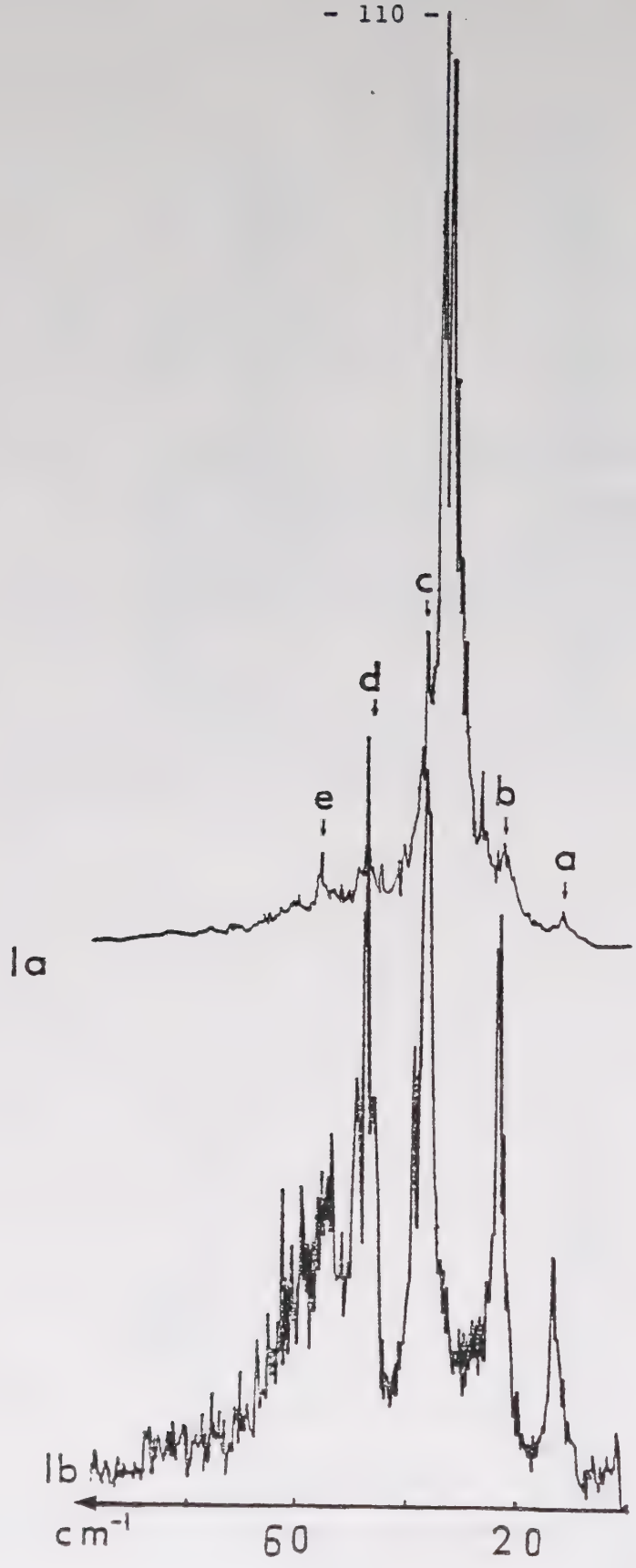


Fig. 22 - Spectres d'excitation 8_0^1 du complexe glyoxal-H_2

- le même spectre enregistré à une distance plus proche du jet où commence à apparaître la relaxation par collision : x = 1 mm.

Complexes glyoxal-H_2 et Glyoxal-D_2 :

Position et nature des raies des complexes : Lorsque le spectre d'excitation de la fluorescence de type a* est enregistré dans une détente de He + 5% H_2, il apparaît des bandes satellites autour de chaque transition vibronique du glyoxal. Sur la fig.22 est donné comme exemple le spectre d'excitation au voisinage de la transition 8_0^1 effectué à P_0 = 20B : les raies notées a,b,c,d et e (sur certains spectres, une sixième, f, est visible) sont absentes du spectre pris dans les mêmes conditions mais dans une détente d'hélium pur. Elles sont de plus visibles sur le spectre d'excitation de la transition O_0^0 (spectre de type b)* présenté sur la même figure, et ce, dans les mêmes proportions relatives entre elles que sur le spectre de type a*, alors que les raies de transition du glyoxal ont disparu. D'autre part, les trois spectres de la fig. 23 représentent ce spectre de type b* pour trois pressions différentes : P_0 = 10B, 20B et 28B. Pour P_0 = 10B, l'échelle est multipliée par 3, pour P_0 = 28 B par 1,5 mais ce dernier rapport n'est pas significatif car l'intensité du laser a changé entre les spectres P_0 = 20B et

---

*voir p. 103

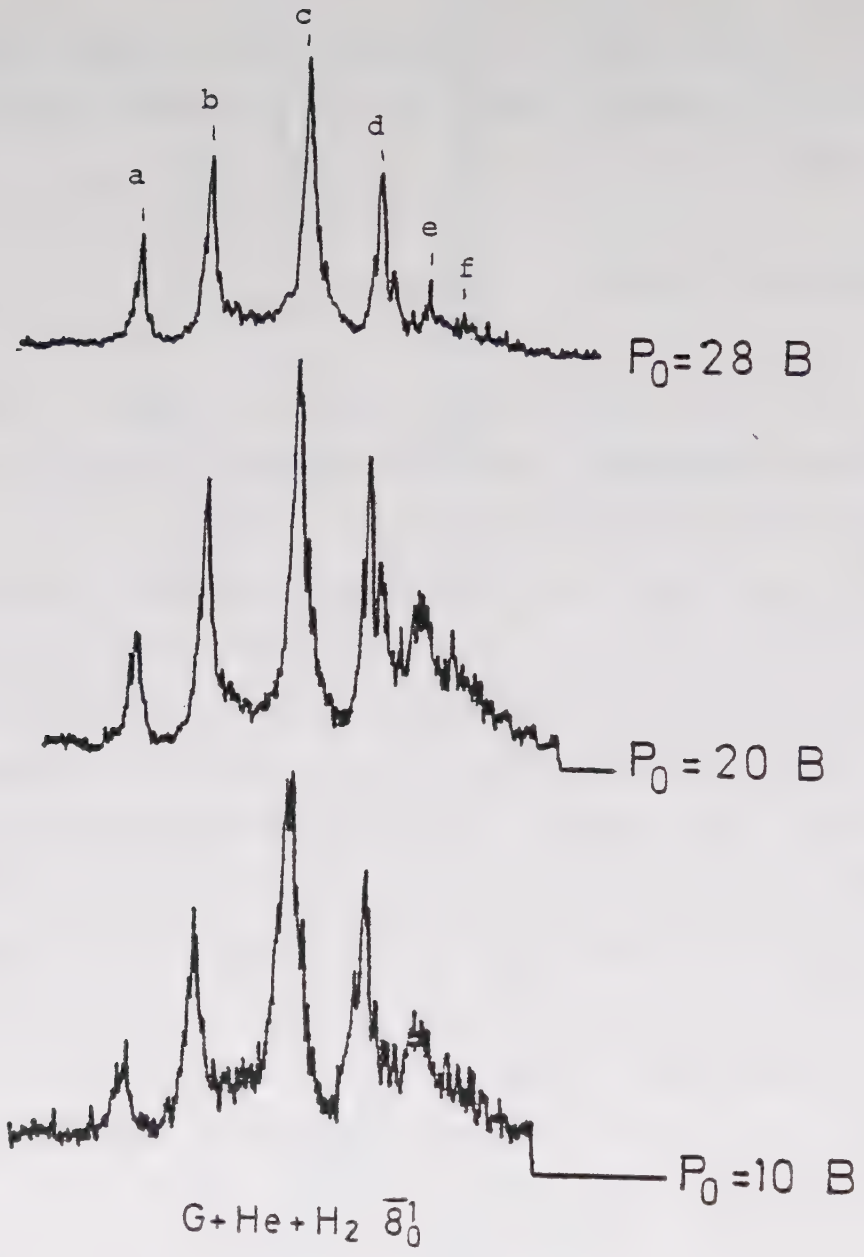


Fig. 23 - Spectre d'excitation au voisinage de la transition 8^1_0 du glyoxal, observation 0^0_0 : effet de la pression.

et P_0 = 28B. Toutefois, si le rapport des raies du complexe aux raies du glyoxal est pris égal à 1 comme référence sur le spectre P_0 = 10B, de type a*, il vaut 2,5 pour P_0 = 20B et 4,5 pour P_0 = 28B. Autrement dit, ces raies apparaissent ensemble dans la même proportion relative et leur rapport aux raies du glyoxal ne cesse d'augmenter dans l'intervalle de pression étudié (P_0 de 10 à 28B). Ceci nous a suggéré de les attribuer toutes au même complexe glyoxal-$(H_2)_1$. Aucune autre bande qui aurait pu être attribuée à des complexes d'ordre supérieur (glyoxal-$(H_2)_2$ ou glyoxal $(H_2)_3$...) n'est apparue, ni de bande correspondant à l'excitation rotationnelle du composant H_2 ($J'' = 0 \rightarrow J' = 2$ ou $J'' = 1 \rightarrow J' = 3$). Sur la fig. 24 où sont présentés les spectres b* correspondant à l'excitation d'autres transitions, il est clair que les intervalles spectraux entre la bande d'absorption du glyoxal libre prise comme référence et celles du complexe de Van der Waals sont identiques à ± 1 cm^{-1} près pour toutes les transitions vibroniques.

Toutes ces remarques sont vraies pour le complexe glyoxal-D_2, dont un spectre d'excitation de la transition 8_0^1 de type b* (observation 0_0^0) est présenté sur la fig. 25 . Seule la position des raies du complexe est différente de celle des raies du complexe glyoxal-H_2. Ces positions sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, à ± 0,5 cm^{-1} près environ à cause de la largeur des bandes.

---

*voir p. 103

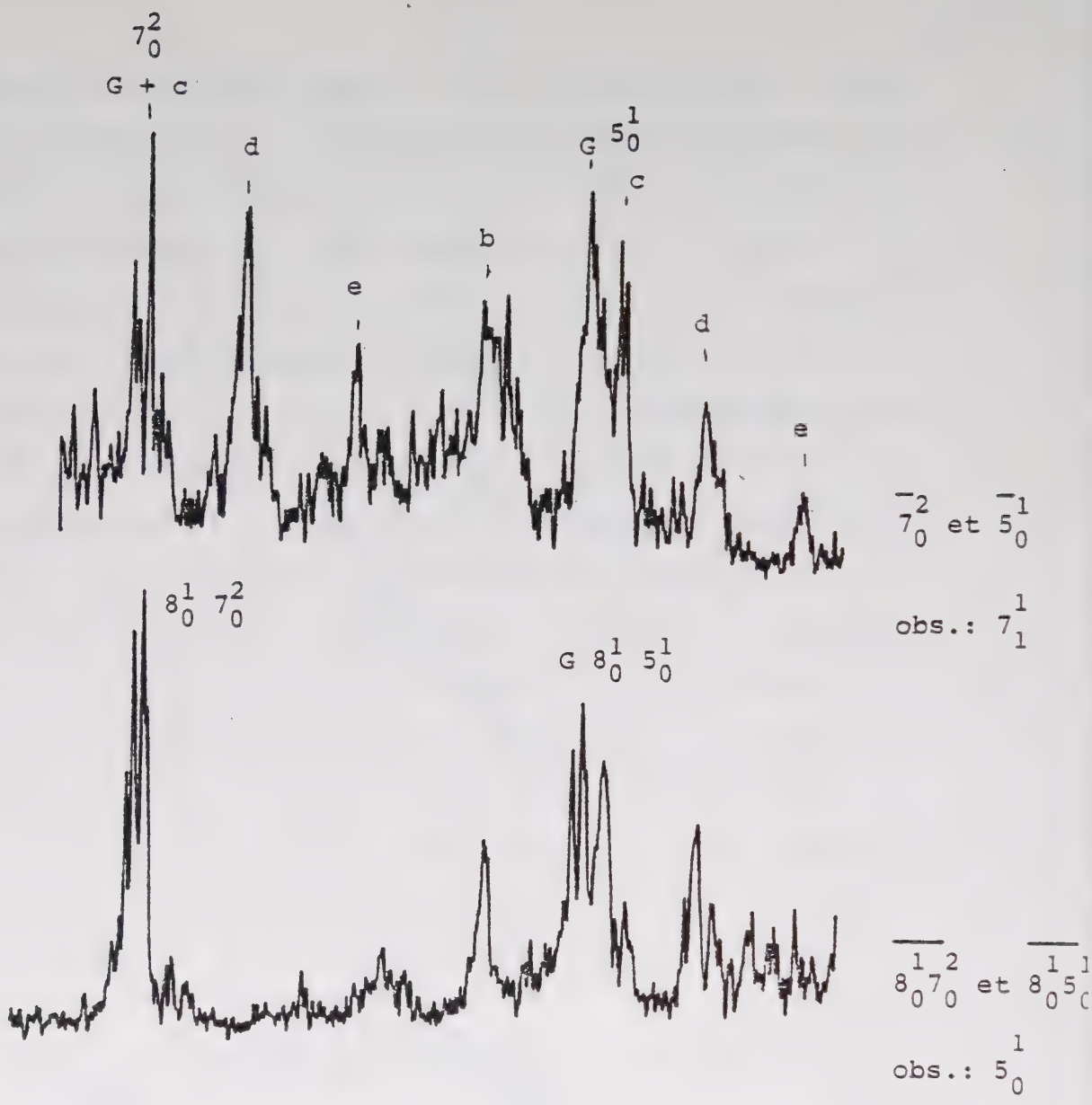


Fig. 24 - Spectres d'excitation de type b du complexe Glyoxal-H_2 au voisinage des transitions mentionnées à droite.

NB : les bandes du complexe ne sont pas visibles pour $8^1 7^2$ car il n'y a pas de relaxation vers le niveau 5^1. G repère la transition du glyoxal "libre".

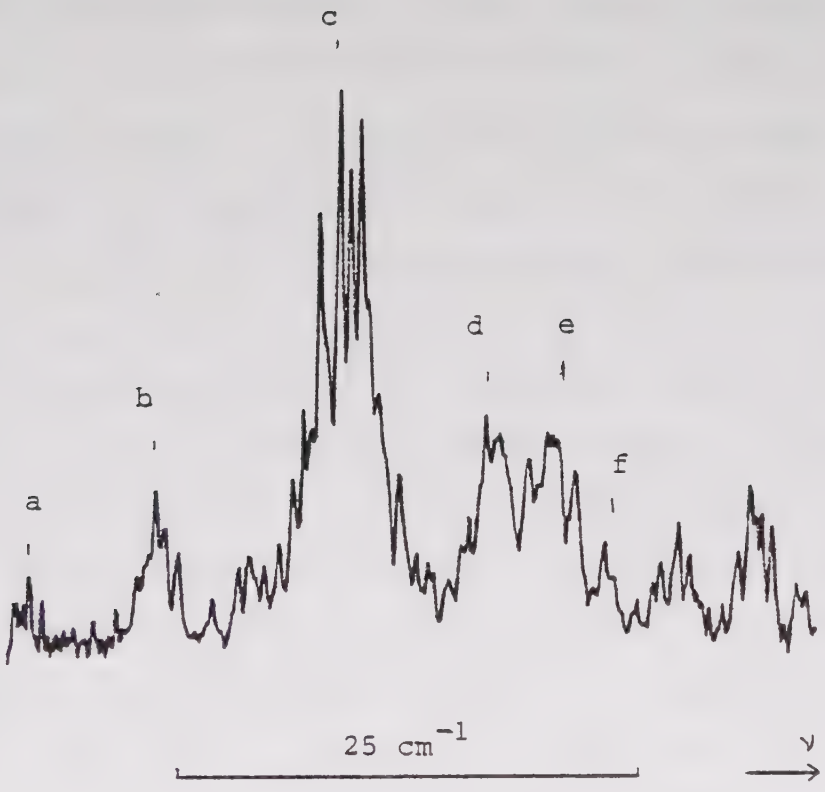


Fig. 25 - Spectre d'excitation de type b du complexe glyoxal-D_2 au voisinage de la transition 8_0^1, observation 0_0^0

	a	b	c	d	e	f
position pour Glyoxal-H_2 (cm^{-1})	-19,5	-9,5	4,5	15,4	23,5	28,1
position pour Glyoxal-D_2 (cm^{-1})	-14,4	-6,7	4,0	11,3	17,4	20,8

Mise en évidence de la prédissociation vibrationnelle :

Aucune émission résonnante à partir des niveaux du complexe n'a pu être détectée : en particulier, au voisinage de la transition O_0^0 (où le complexe ne peut pas se dissocier vers un niveau fluorescent du glyoxal pour des raisons énergétiques), le spectre d'excitation de la fluorescence totale ne présente aucun pic attribuable au complexe (réf.29). Ceci prouve que le complexe n'a pas le temps d'émettre avant de dissocier. De plus, le fait que les spectres de fluorescence du glyoxal pur ne présentent pas de relaxation vibrationnelle dans les mêmes conditions permet d'affirmer que la fluorescence observée lors de l'excitation d'une raie du complexe provient bien du glyoxal tel qu'il est produit par la prédissociation vibrationnelle. Ceci est confirmé par le spectre b d'excitation de la fluorescence O_0^0 du glyoxal au voisinage de la transition 8_0^1 (fig. 22) sur lequel le pic correspondant au glyoxal pur est absent (aucune bande d'émission du niveau 8^1 ne coïncide avec la transition O_0^0), ce qui montre que la molécule non complexée n'est pas relaxée par collision du niveau 8^1 vers

le niveau O. De plus, les bandes du complexe, elles,apparaissent avec la même distribution d'intensité que sur le spectre d'excitation de la fluorescence totale, ce qui confirme leur attribution à un même complexe.

Constante de temps de la prédissociation vibrationnelle : Le fait qu'aucune émission du complexe n'a le temps de se produire avant la dissociation indique que celle-ci est très rapide devant la désexcitation par fluorescence, dont la constante de temps est de l'ordre de la microseconde (en supposant qu'elle diffère peu de celle du glyoxal non complexé).

Nous avons tenté de mesurer la constante de temps de la prédissociation du complexe en enregistrant en fonction du temps la fluorescence O_o^o obtenue par excitation de la raie b du complexe. Mais il est visible sur la fig. 27 qu'elle est inférieure à notre résolution expérimentale, puisque la montée de la fluorescence suit la montée du pulse laser. Une limite supérieure est ainsi fixée à 15 ns.

La prédissociation vibrationnelle du complexe Glyoxal H_2 est donc très rapide, et elle peuple des niveaux vibrationnels inférieurs de l'état ^1A_u de la molécule libre. C'est la manière dont elle peuple ces niveaux que je vais maintenant présenter.

Voies de prédissociation vibrationnelle : Le fait que les bandes du complexe apparaissent avec la même distribution d'intensité sur le spectre d'excitation de la fluorescence O_o^o (b) que sur le spectre d'excitation de la fluorescence totale (a) de la fig. 22, suggère qu'elles présentent les mêmes voies pour la prédissociation vibrationnelle. Cela est vérifié

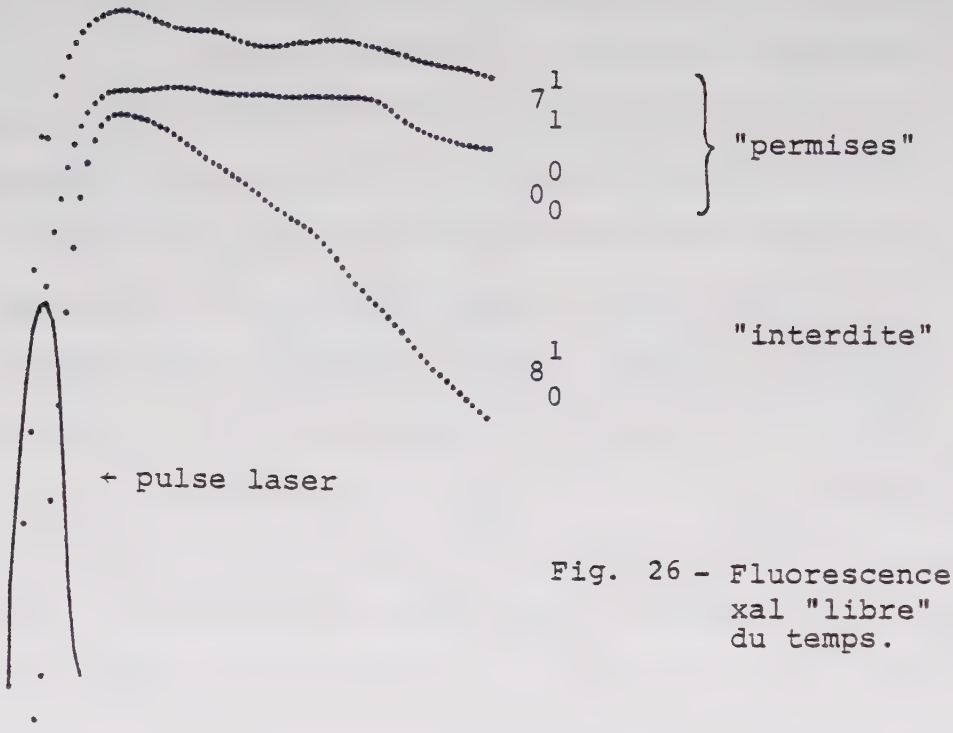


Fig. 26 - Fluorescence du glyoxal "libre" en fonction du temps.

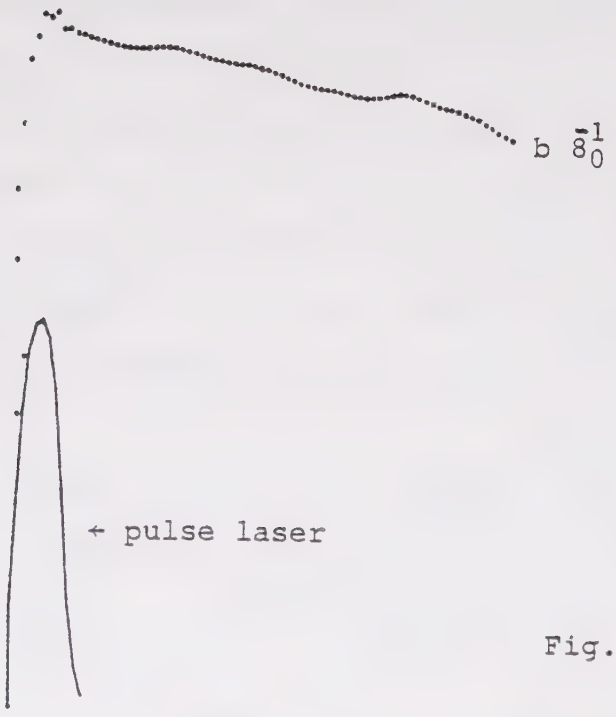


Fig. 27 - Fluorescence 0^o_o obtenue en excitant la raie $b\bar{8}^1_o$ du complexe comparée à la forme du pulse

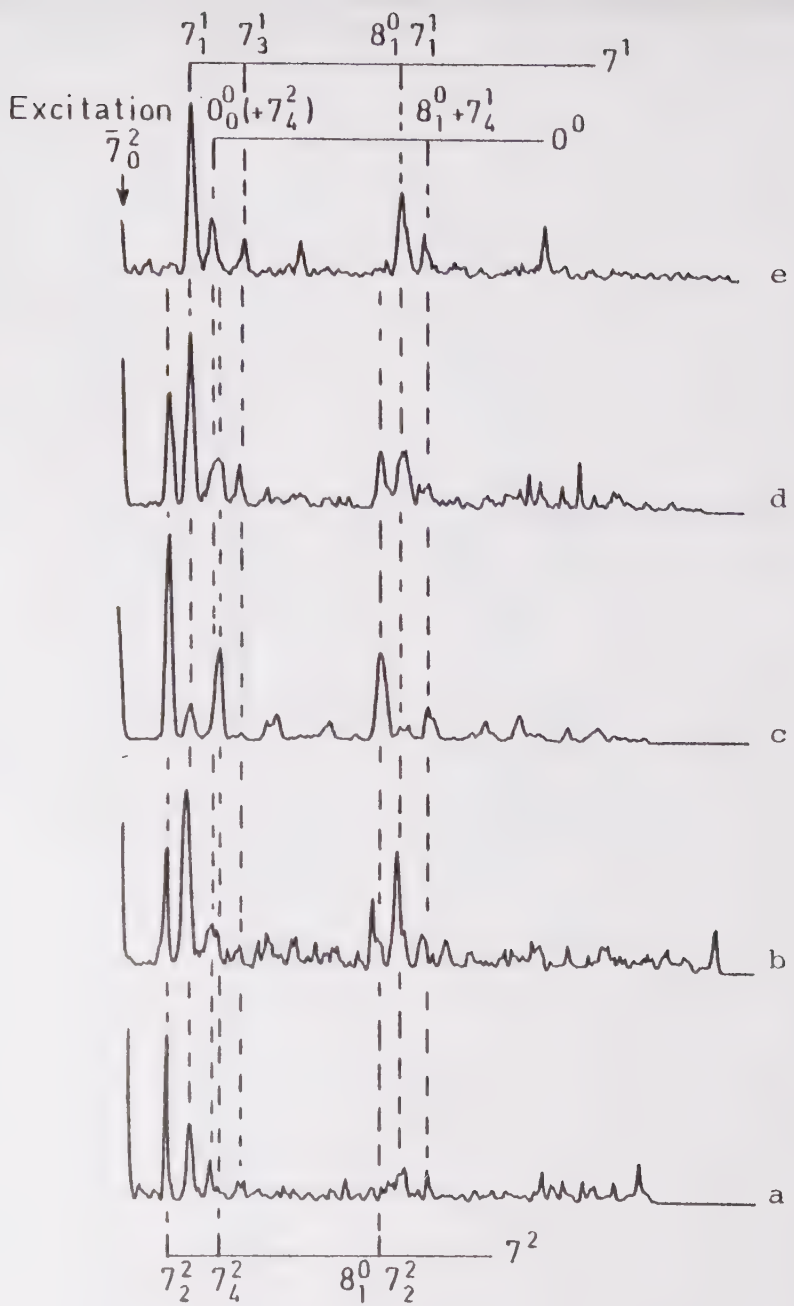

7_1^1 7_3^1 $8_1^0 7_1^1$
7^1
Excitation
$\bar{7}_0^2$
$0_0^0(+7_4^2)$
$8_1^0+7_4^1$
0^0
e
d
c
b
a
7^2
7_2^2 7_4^2 $8_1^0 7_2^2$

Fig 28

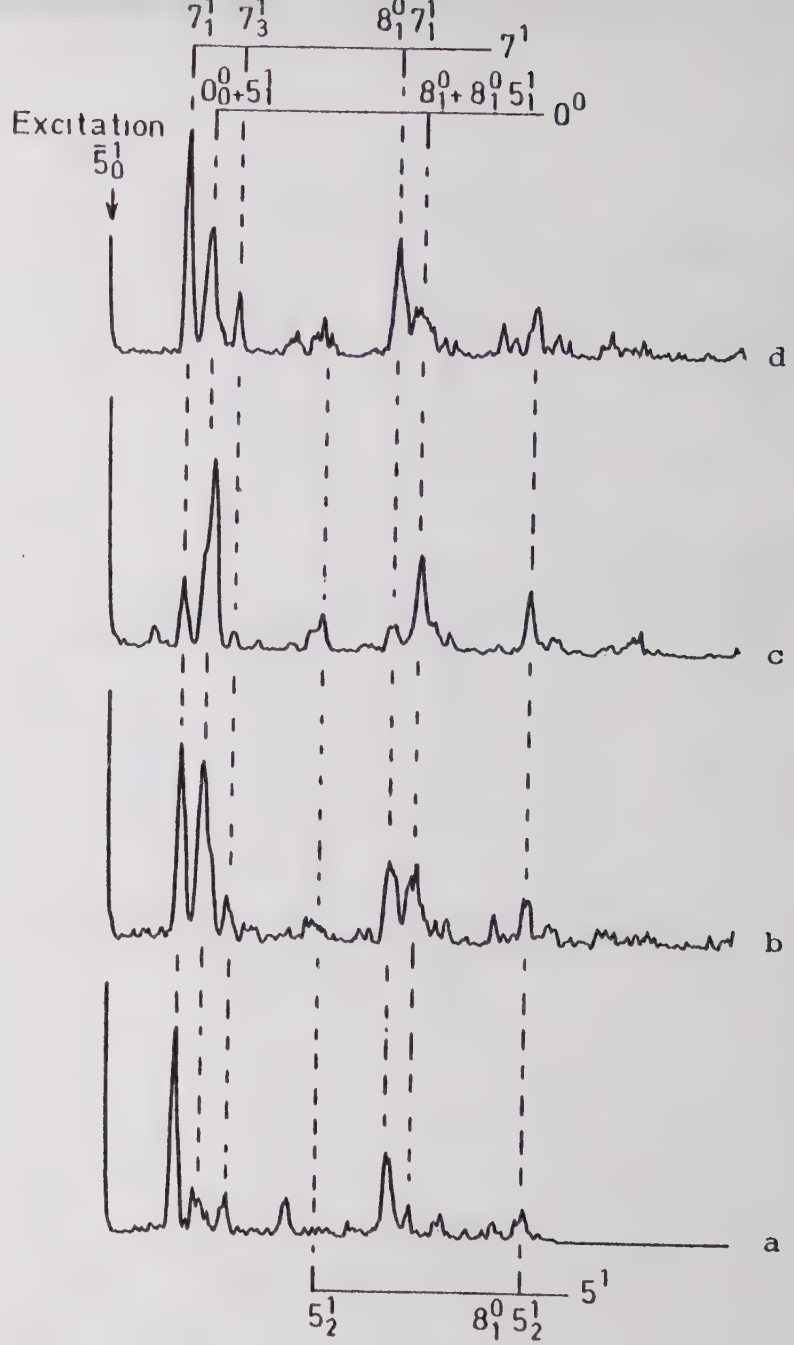

7_1^1 7_3^1 $8_1^0 7_1^1$
7^1
$0_0^0+5_1^1$
$8_1^0+8_1^0 5_1^1$
0^0
Excitation
$\bar{5}_0^1$
d
c
b
a
5^1
5_2^1 $8_1^0 5_2^1$

Fig. 29

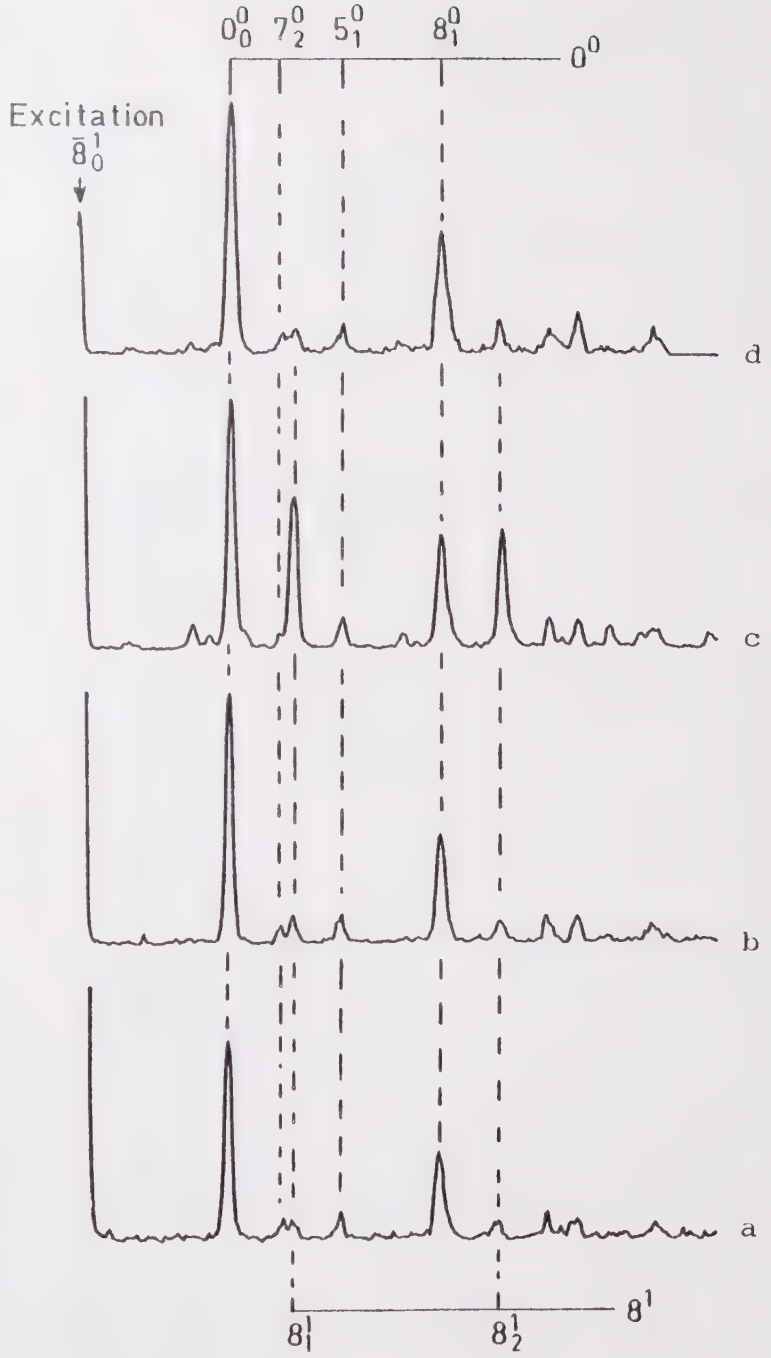

0_0^0 7_2^0 5_1^0 8_1^0
0^0
Excitation
$\bar{8}_0^1$
d
c
b
a
8^1
8_1^1 8_2^1

Fig. 30

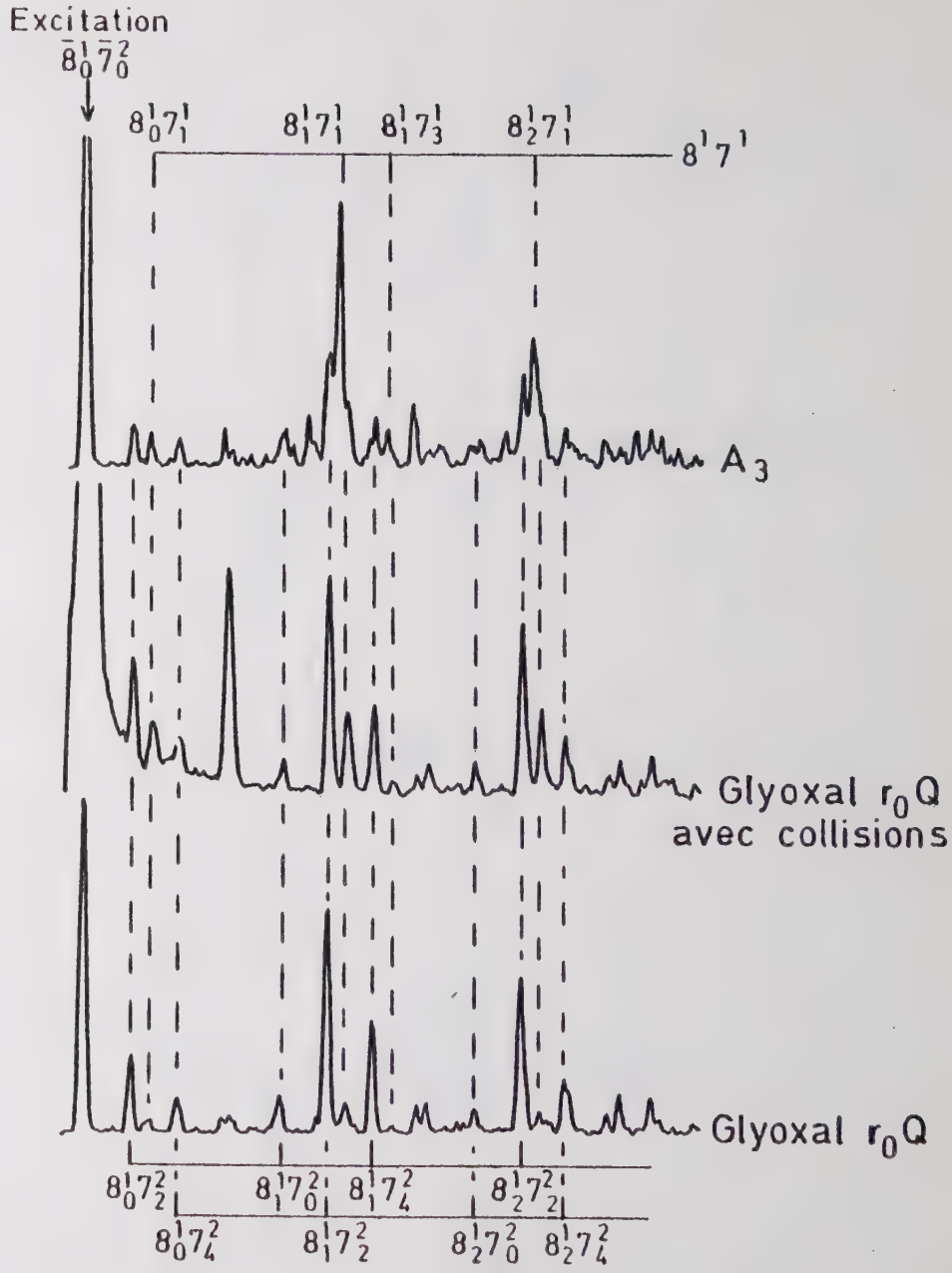

Excitation
$\bar{8}_0^1\bar{7}_0^2$
$8_0^17_1^1$ $8_1^17_1^1$ $8_1^17_3^1$ $8_2^17_1^1$
8^17^1
A_3
Glyoxal r_0Q
avec collisions
Glyoxal r_0Q
$8_0^17_2^2$ $8_1^17_0^2$ $8_1^17_4^2$ $8_2^17_2^2$
$8_0^17_4^2$ $8_1^17_2^2$ $8_2^17_0^2$ $8_2^17_4^2$

Fig. 31

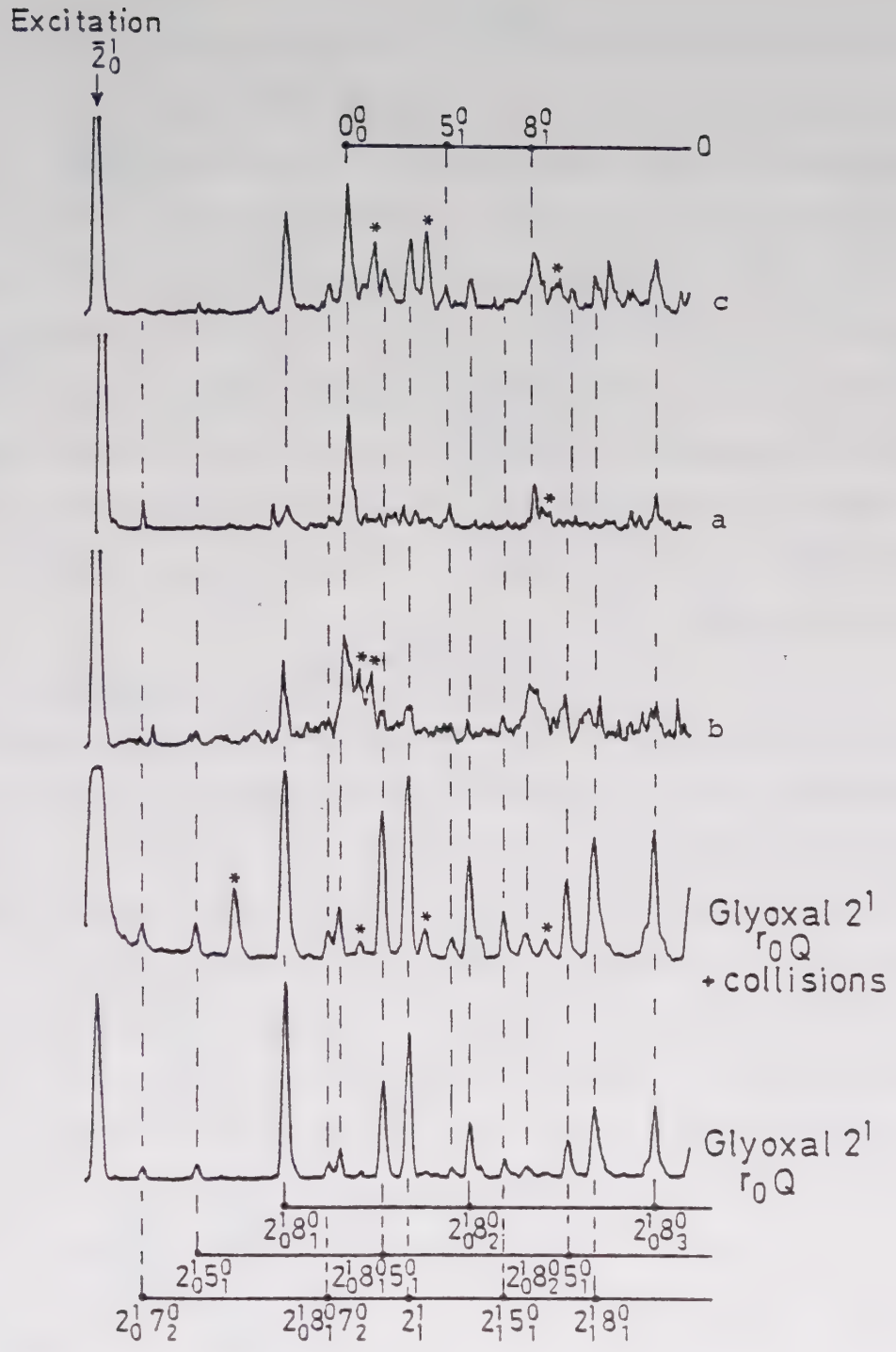


Fig. 33 - Spectre de fluorescence lors de l'excitation $\bar{2}_0^1$ des complexes glyoxal-H_2

par l'analyse des spectres de fluorescence (c) obtenus par excitation d'un état vibrationnel $\bar{X}^m \bar{Y}^n$ du complexe : l'émission observée provient alors du ou des niveaux $V^k W^\ell$ atteints par le glyoxal après dissociation. Sur les figs. 28 à 33 sont présentés ces spectres, pour les excitations $\bar{7}^2_0$, $\bar{5}^1_0$, $\bar{8}^1_0$, $\bar{8}^1_0 \bar{7}^2_0$, et $\bar{2}^1_0$ du complexe. Lorsque les spectres des différentes bandes du complexe pour une même excitation semblent différents, c'est qu'un au moins comprend une part de l'émission du glyoxal, dont l'excitation s'est superposée à celle du complexe : ces bandes sont repérées en bas de la figure.

La fig.34 est un résumé des voies de la prédissociation vibrationnelle : elle donne les rapports de branchement des différentes voies qui peuplent les niveaux $V^k W^\ell$ de l'état ^1A_u de la molécule lors de l'excitation d'un niveau vibrationnel $\bar{X}^m \bar{Y}^n$ de l'état ^1A_u du complexe. Ces rapports sont déterminés de la façon suivante : en mesurant, sur les spectres de fluorescence correspondants, la surface de tous les pics correspondant à l'émission permise* à partir du niveau dont la proportion est à déterminer. Lorsqu'un pic correspond à une superposition des composantes permise* et interdite* du moment de transition, j'ai pris le rapport $\frac{I \text{ permise}}{I \text{ totale}} \simeq 20\%$ d'après la référence (45). La précision pour ces rapports peut être estimée à ± 10 %. par exemple, la figure indique que $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$ pratiquement à 100 %, mais certains spectres

*voir appendice 2

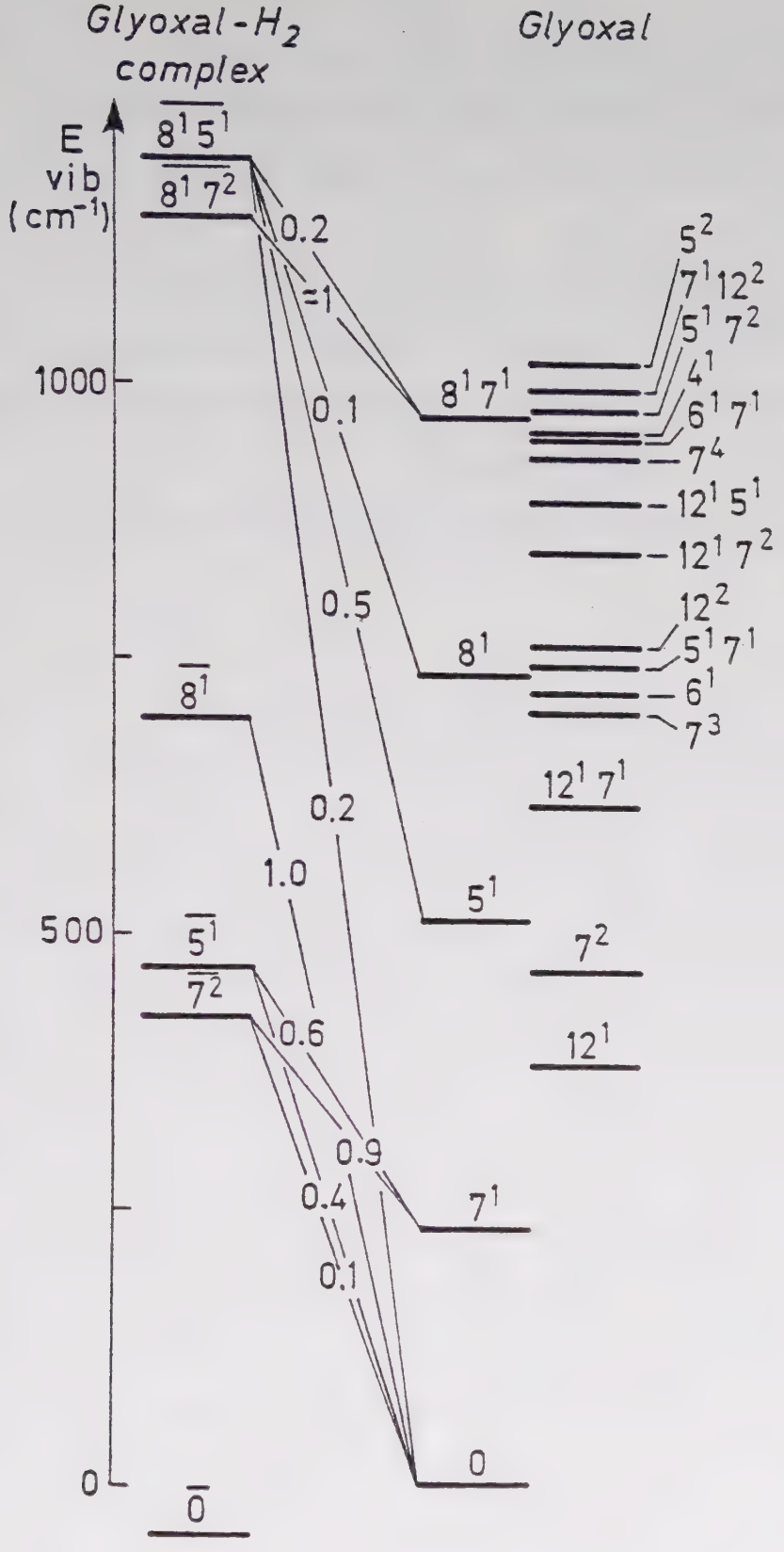

Glyoxal-H_2 complex
Glyoxal
E vib (cm^{-1})
1000
500
0
$\overline{8^1 5^1}$
$\overline{8^1 7^2}$
$\overline{8^1}$
$\overline{5^1}$
$\overline{7^2}$
$\overline{0}$
0.2
≈1
0.1
0.5
1.0
0.2
0.6
0.9
0.4
0.1
$8^1 7^1$
8^1
5^1
7^1
0
5^2
$7^1 12^2$
$5^1 7^2$
4^1
$6^1 7^1$
7^4
$12^1 5^1$
$12^1 7^2$
12^2
$5^1 7^1$
6^1
7^3
$12^1 7^1$
7^2
12^1

Fig. 34

permettent de voir de l'ordre de 5 à 10 % de $\bar{8}^1 \rightarrow 7^1$.

La figure montre également tous les niveaux accessibles du point de vue énergétique par la prédissociation et qui ne sont pas atteints.

Voies de prédissociation vibrationnelle du complexe glyoxal-D_2 : Pour ce complexe, le schéma de dissociation est beaucoup moins complet, et les spectres enregistrés correspondent à des molécules plus chaudes.

Les voies de dissociation sont présentées dans le tableau ci-dessous :

niveau excité	niveau atteint	proportion
$\bar{8}^1$	7^1	20 %
$\bar{8}^1$	0	80 %
$\bar{5}^1$	7^1	100 %

Les spectres de fluorescence obtenus par excitation de $\bar{5}^1$ sont assez complexes, en particulier du fait du bruit. L'erreur peut donc être plus grande. Pour le niveau $\bar{8}^1$ (fig 35), en plus de la dissociation $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$ observée à pratiquement 100 % pour les complexes glyoxal-H_2, il existe environ 20 % de

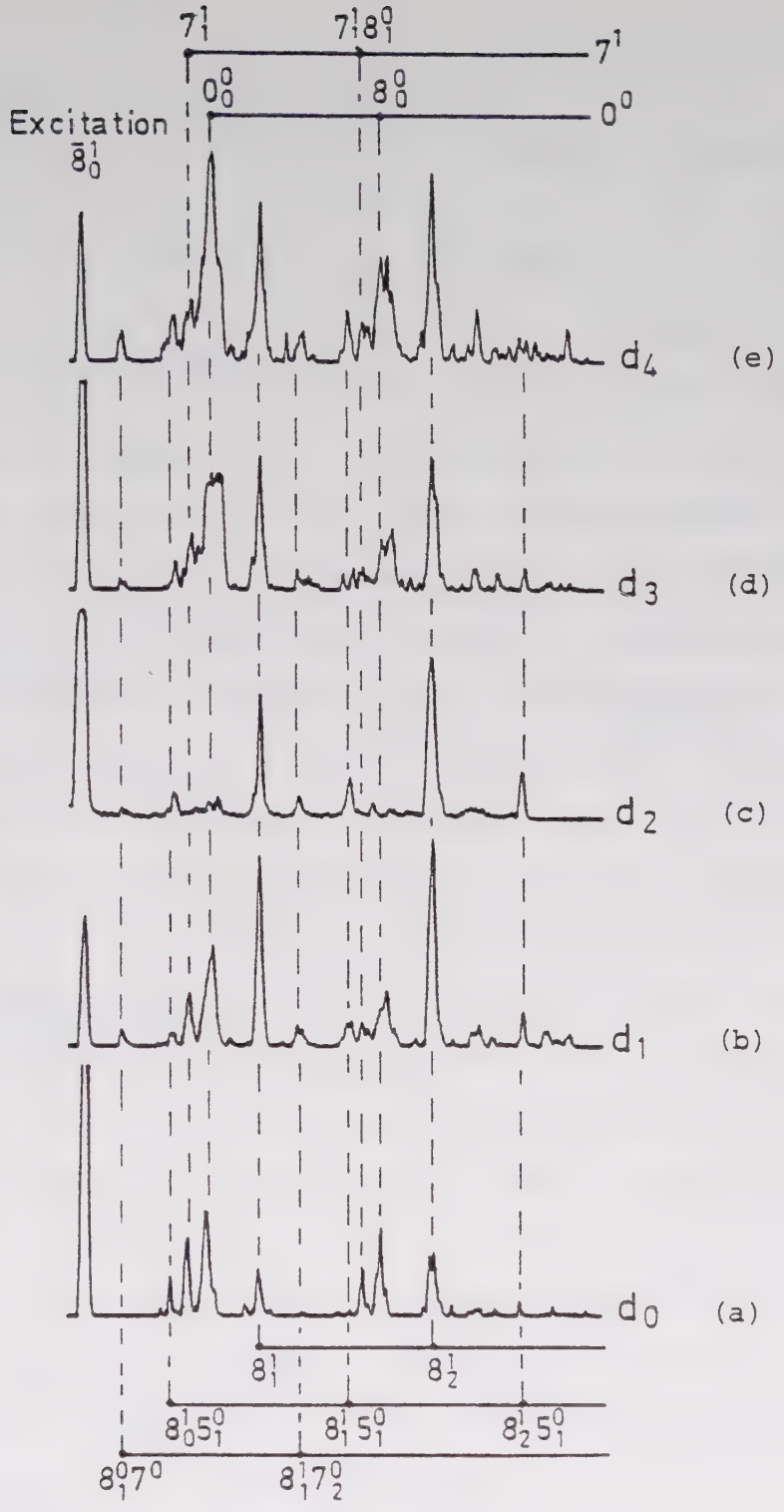


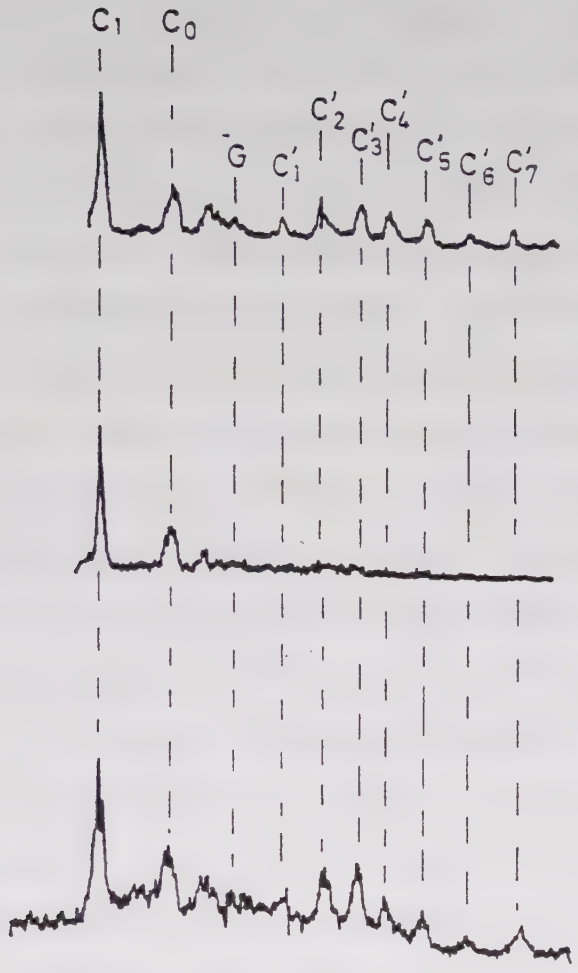
Fig. 35 - Spectres de fluorescence lors de l'excitation des raies d_0, d_1, d_2, d_3 et d_4 du complexe glyoxal-D_2

dissociation $\bar{8}^1 \rightarrow 7^1$:les résultats diffèrent donc sensiblement d'un isotope à l'autre.

Complexes glyoxal-Argon :

Position et nature des complexes : le spectre d'excitation de type b de la fluorescence 0_0^0 au voisinage de la transition 8_0^1 est présenté sur la figure (36), le spectre 1 correspond à l'observation de la fluorescence 0_0^0 , 5_1^1 et 7_4^2 seules qui sont très proches, alors que pour le spectre 2, où la fente du monochromateur était plus ouverte, les émissions 7_1^1 et 7_2^2, qui ont les facteurs Frank Condom les plus importants pour les niveaux 7^1 et $7_,^2$ sont également enregistrées. La comparaison de ces deux spectres met en évidence l'existence de deux types de bandes attribuables au complexe glyoxal-$(Ar)_1$: celles dénotées C_0 et C_1, situées du côté rouge par rapport à la transition du glyoxal non complexé, et qui apparaissent sur les deux spectres, et celles dénotées C , du côté bleu du glyoxal, et qui ne sont visibles que sur le deuxième spectre. Le tableau des positions est donné à la fin du paragraphe, avec leurs voies de prédissociation vibrationnelle.

En augmentant la pression, Jouvet et Soep (réf. 29) ont vu apparaître du côté rouge de C_1 et à la même distance de C_1 que C_1 du glyoxal une deuxième bande C_2. Ceci permet d'attribuer C_1,C_0 et C_i' à un ou des complexe(s) glyoxal-Ar_1, et C_2



Spectre 2 :
fente large

Spectre 1 :
fente étroite

Spectre 2 :
en détente d'Argon pur

Fig. 36 - Spectre d'excitation $\overline{8}_0^1$ de type b, des complexes glyoxal-Ar.

à glyoxal-Ar_2 où les deux atomes d'Argon sont placés dans des sites équivalents.

Les spectres d'excitation (de type b, où l'observation est 7_1^1 au voisinage de 5_0^1 et O_0^0 au voisinage de 2_0^1) pour les transitions 5_0^1 et 2_0^1 montrent que les positions des complexes par rapport à la transition du glyoxal sont les mêmes pour toutes ces transitions, sauf que C_2 n'apparaît pas au voisinage de 5_0^1 quelle que soit la pression P_0, et qu'il apparaît une troisième bande, C_3, à la même distance du côté rouge de C_2 que C_2 de C_1, au voisinage de la transition 2_0^1.

Le troisième spectre de la fig. 36 , enfin, montre le même spectre que le n° 1, c'est-à-dire un spectre d'excitation de la fluorescence O_0^0 au voisinage de la transition 8_0^1, mais enregistré dans une détente d'Argon pur : les raies du complexe sont inchangées, ce qui permet d'écarter l'hypothèse, suggérée par les travaux de la référence 46 , que les bandes C' représentent l'excitation d'un complexe glyoxal-$[(Ar)He_n]$, c'est-à-dire un complexe où l'Argon serait entouré d'une boule d'hélium, dont le nombre n ferait varier la fréquence d'absorption du complexe.

Constante de temps et voies de la dissociation des complexes : Comme dans le cas des complexes glyoxal-H_2 et glyoxal-D_2 , la prédissociation vibrationnelle a une constante de temps inférieure à notre résolution expérimentale (15 ns). En effet, la fig. 37 montre la fluorescence O_0^0 en fonction du temps lors de l'excitation 8_0^1 de C_1' ainsi que la

forme du pulse laser et la fluorescence 8^1 lors de l'excitation 8^1_0 du glyoxal : la fluorescence originaire du niveau relaxé $(0^0,7^1)$ suit la montée du pulse, donc la prédissociation est plus rapide que 15 ns et la constante de temps de cette fluorescence est semblable à celle de la transition 0^0_0 du glyoxal, et différente de celle de l'émission 8^1_1, ce qui confirme la conclusion que c'est le glyoxal libéré par la prédissociation qui émet, et non le complexe.

Les spectres de fluorescence (de type C) obtenus par excitation sélective d'une raie du complexe, sont présentés sur les figs 38 , et 39 . Toutes les bandes observées sur ces spectres sont attribuables à des niveaux vibrationnels du glyoxal inférieurs à celui excité, ce qui confirme la rapidité de la prédissociation vibrationnelle. Les rapports de branchement vers différents niveaux sont déterminés de la même manière que pour les complexes glyoxal-H_2 ou glyoxal-D_2, et sont présentés dans le tableau page suivante, avec les positions des complexes.

Pour la prédissociation, toutes les bandes C' ont le même comportement.

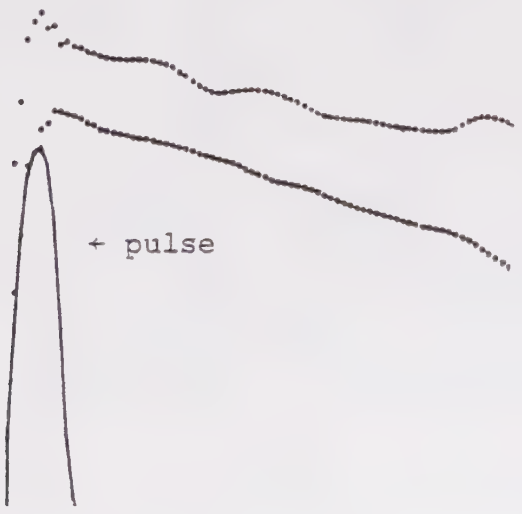


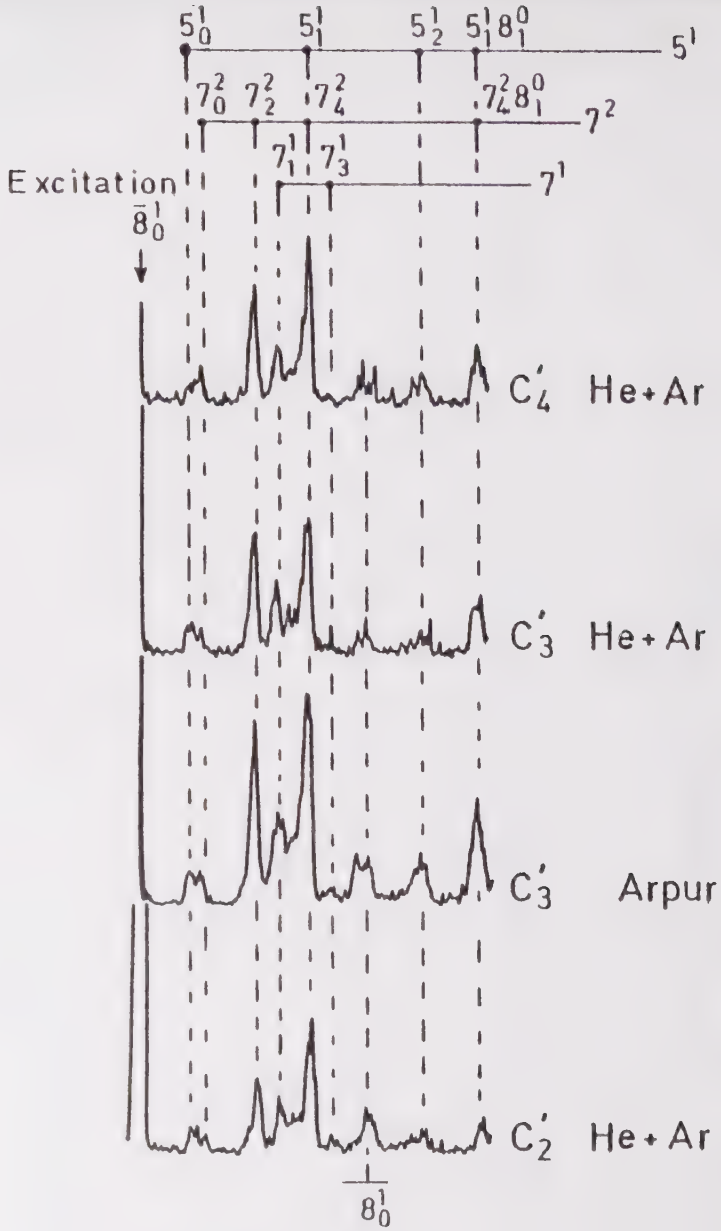
Fig. 37 fluorescence en fonction du temps de : C'_2, excitation $\overline{8}^1_0$, observation 0^0_0.

8^1_1, Glyoxal "libre"

** : pour ces transitions la résolution était trop faible pour conclure.

* : la transition 8^1 de C_2 n'a pas été étudié.

	C_3	C_2	C_1	C_0	C'_1	C'_2	C'_3	C'_4	C'_5	C'_6	C'_7
Position/glyoxal (cm^{-1})			-22,75	-9,75	13,5	21,3	28,2	33,7	41,2	50,4	58,5
$\bar{7}^2 \rightarrow 7^1$			**		0,6						
$\rightarrow 0^0$			**		0,4						
$\bar{5}^1 \rightarrow 7^1$			**		0,8						
0^0			**		0,2						
$\bar{8}^1 \rightarrow 7^2$		*			0,40						
7^1		*			0,25						
5^1		*	0,15		0,25						
0^0		*	0,85								
$\bar{2}^1 \rightarrow 7^1$	0		0,25								
0^0	~1,0		0,65								



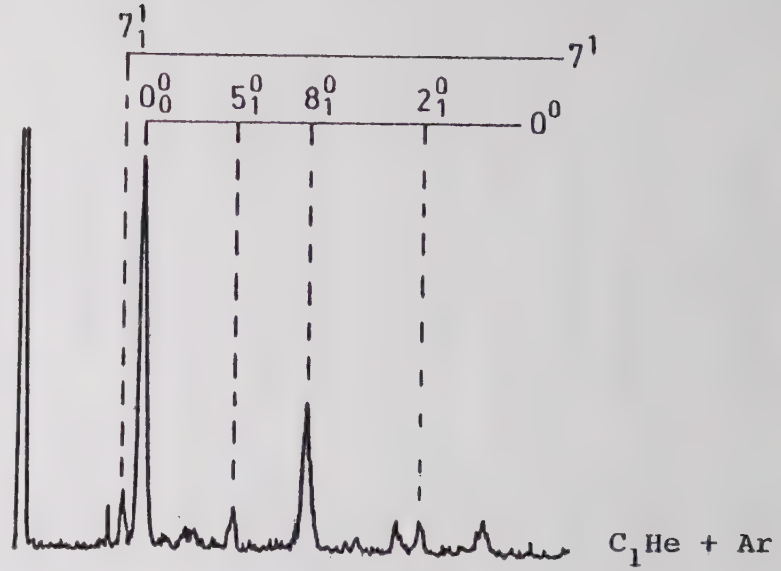


Fig. 38 - Spectre de fluorescence lors de l'excitation $\bar{8}^1$ des raies C_4', C_3', C_2' et C_1 des complexes glyoxal-Ar.
NB : C_3' est aussi enregistré en détente d'Argon pur.

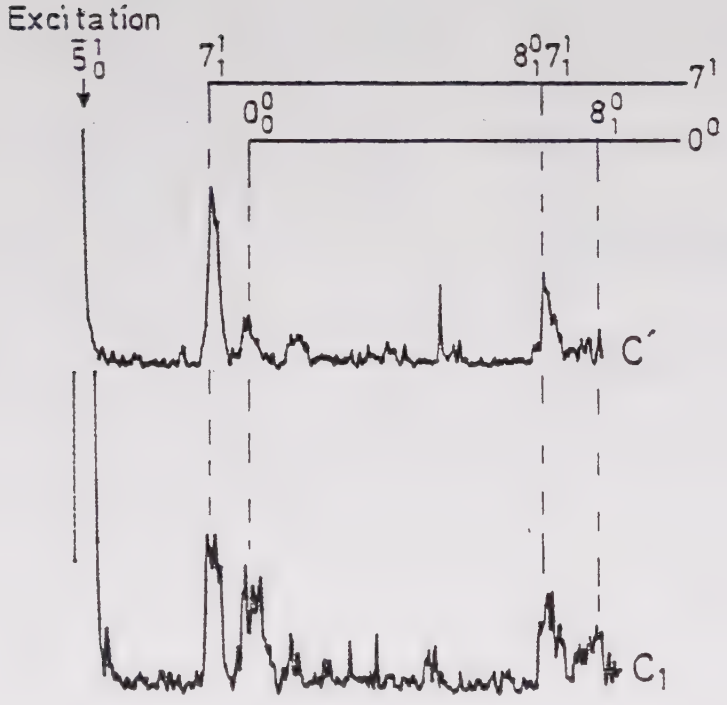


Fig. 39 - Spectre de fluorescence lors de l'excitation $\bar{5}_0^1$ des complexes glyoxal-Ar.

Complexes Glyoxal-Helium :

Position et nature des complexes : Ces complexes n'ont été étudiés qu'au voisinage de la transition 8_0^1. La fig. 40 montre le spectre d'excitation correspondant (spectre de type b, observation O_0^0 puis 7_1^1), effectué à une pression plus élevée (P_0 = 40B au lieu de 20B pour les complexes glyoxal-H_2 ou glyoxal-Ar), car l'énergie de ces complexes étant très faible, ils sont plus difficiles à former.

Il est raisonnable de penser que ces complexes sont réels et non pas dûs à la relaxation collisionnelle du glyoxal lui-même : en effet, en effectuant les spectres de fluorescence du glyoxal, nous avons observé que la relaxation par collision n'intervenait qu'à x = 1 mm du jet pour P_0 = 20B, or nous travaillons à x = 3 mm pour P_0 = 40B. D'après Campargue (réf. 47), la pression dans le jet à cet endroit est de

$$P = P_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{(\alpha - 1)M^2}{2}} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}}$$

où $M \simeq 3{,}31 \left(\frac{x}{D}\right)^{\alpha - 1} - 1{,}01 \left(\frac{x}{D}\right)^{1 - \alpha}$ est le nombre de Mach

D le diamètre du diaphragme

et α le rapport des capacités calorifiques $\frac{C_p}{C_v}$ de l'hélium

Fig. 40 - Spectre d'excitation $\bar{8}_0^1$ de type b pour glyoxal-He (P_0 = 40 B) observation 5_1^1 pour X_1 et Y, 7_1^1 pour X_0. →

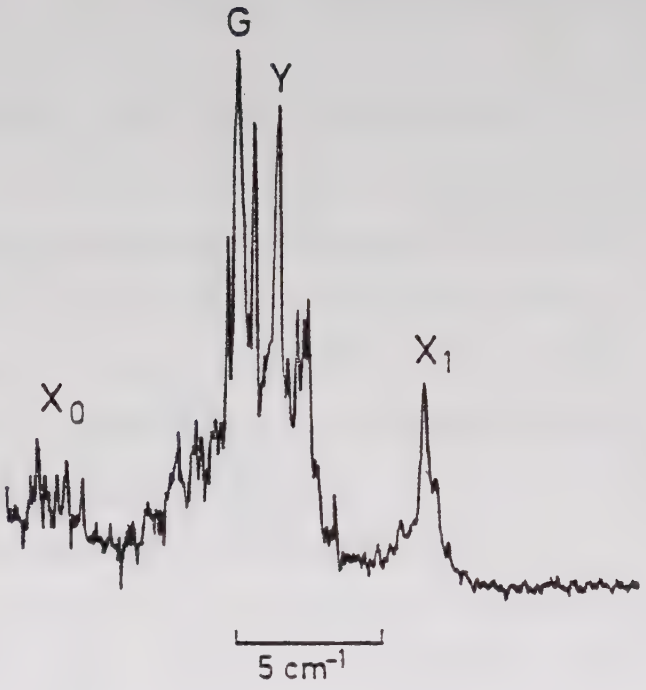
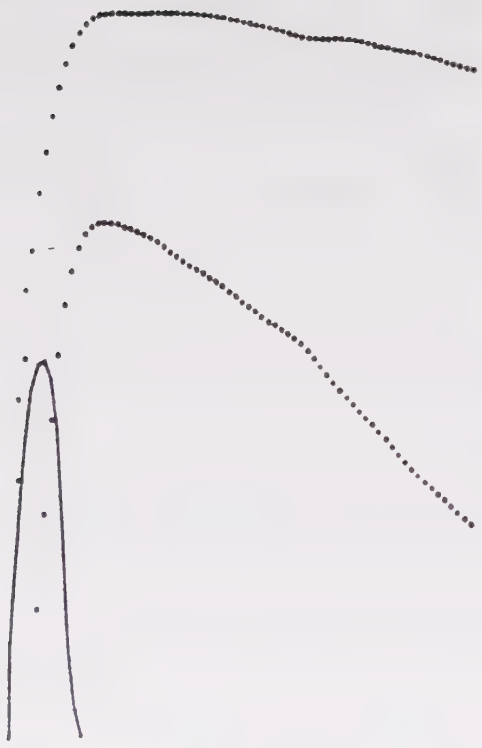


Fig. 41 - Fluorescence en fonction du temps.

↓



X_0 : excitation $\bar{8}_0^1$, observation 7_1^1

8_0^1 glyoxal

A x = 1 mm P = 8,23 x 10^{-6}B à x = 3 mm P = 4,20 x 10^{-7}B

P_0 = 20B P_0 = 40B

M = 32,7 M = 68,3

et à x = 1,5 mm P= 2,12 x 10^{-6}B, très peu de relaxation par collision a été détectée (moins de 5 %)

P_0 = 20B

M = 43,0

Les trois pics observés sur le spectre d'excitation de la fluorescence O_0^0 et 7_1^1 de la fig. 40 sont donc attribuables à des complexes glyoxal-hélium. Leur position est donnée dans le tableau à la fin du paragraphe, avec leurs voies de prédissociation.

Constante de temps et voies de la prédissociation vibrationnelle : D'après la fig. 41 , qui montre la décroissance de la fluorescence 7_1^1 après excitation 8_0^1 de la bande X_o du complexe, ainsi que la forme du pulse laser et la décroissance de la fluorescence 8_0^1 du glyoxal, il est clair que, comme pour le complexe glyoxal-H_2, la constante de temps pour la prédissociation vibrationnelle est inférieure à notre résolution expérimentale (15 ns).

Ceci est confirmé par les spectres de fluorescence de la fig. 42 (spectres de type C) enregistrés lors de l'excitation 8_0^1 des bandes de complexe, sur lesquels aucune émission attribuable au complexe n'apparaît. A partir de ces spectres, les rapports de branchement vers les différents niveaux vibrationnels du glyoxal atteints par la prédissociation vibrationnelle ont été déterminés comme précédemment, et

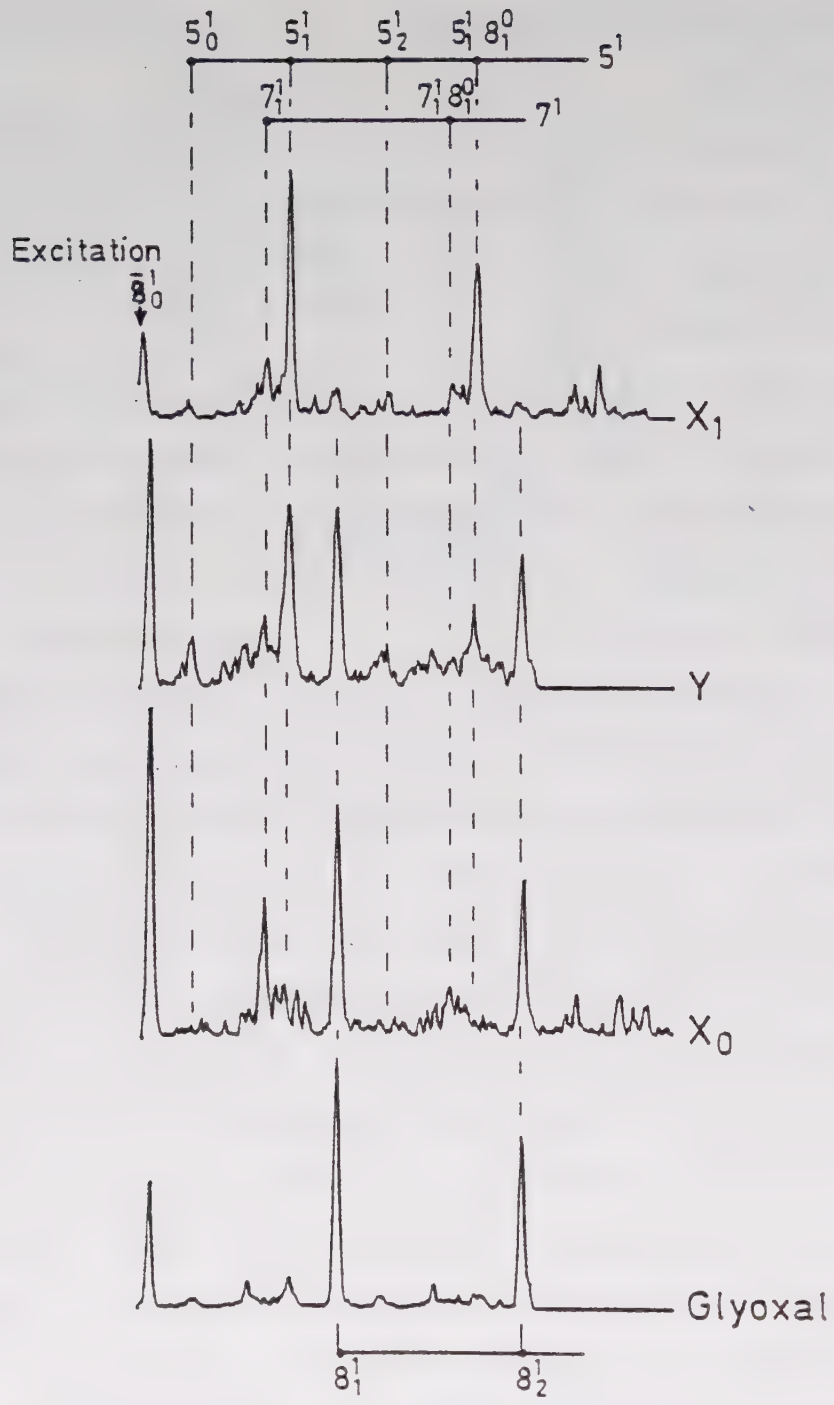


Fig. 42 - Spectres de fluorescence lors de l'excitation $\bar{8}_0^1$ des complexes glyoxal-He.

sont présentés dans le tableau ci-dessous, avec les positions des raies des complexes.

	X_0	Y	X_1
position (cm^{-1})	- 4,0	- 2,0	+ 8,0
relaxation $\overline{8}^1 \rightarrow 0$	25 %	-	-
$\rightarrow 7^1$	75 %	20 %	20 %
$\rightarrow 5^1$	-	80 %	80 %

Comme dans le cas des complexes glyoxal-Argon, deux comportements différents sont observés, celui de X_0 d'une part et ceux de Y et X_1 d'autre part. L'hélium étant beaucoup plus léger que l'Argon, nous avons comparé les contours rotationnels de X_0, Y et X_1. Le contour de X_0 est environ deux fois plus étroit que celui de Y ou X_1.

Complexes glyoxal-Néon :

Ces complexes ont été formés dans une détente de Néon pur, ($P_0 \sim 2B$), et étudiés au voisinage des transitions 8_0^1 et 5_0^1. Les spectres d'excitation (de type b) correspondants sont présentés sur la fig. 43 , avec observation de la fluorescence O_0^0 pour 8_0^1 et de 7_1^1 pour 5_0^1. Cinq pics sont observés, avec la même distribution d'intensité sur les deux spectres, et leurs

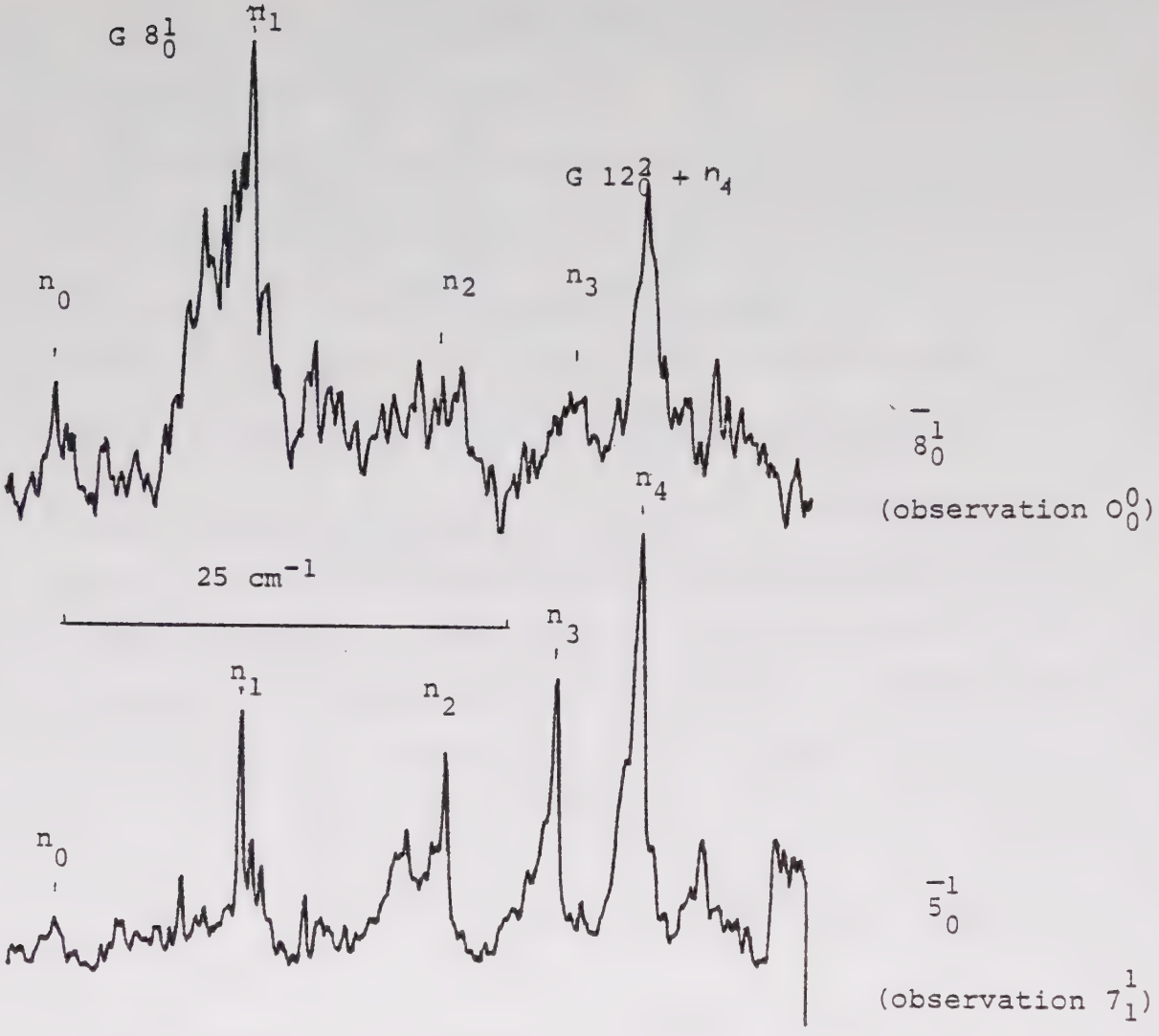


Fig. 43 - Spectres d'excitation $\overline{8}_0^1$ et $\overline{5}_0^1$ des complexes glyoxal-Ne.

positions et voies de relaxation déterminées d'après les spectres de fluorescence des figs 44 et 45 , sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Comme dans le cas des autres complexes étudiés, aucune émission résonnante du complexe n'a été détectée : la prédissociation vibrationnelle de ce complexe est également très rapide.

	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
position/glyoxal (cm^{-1})	-9,0	2,0	11,5	20,0	25,5
prédissociation : $\overline{8}^1 \rightarrow 0$	0,5	0,5	0,5	*	*
$\rightarrow 7^2$	0,5	0,5	0,5	*	*
$\overline{5}^1 \rightarrow 7^1$	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1

* Ces pics, pour la transition $\overline{8}^1_0$ du complexe sont superposés à la transition 12^2_0 du glyoxal (située à + 25 cm^{-1} de 8^1_0, donc coïncidant avec n_4) et aux pics correspondants du complexe : comme tous les pics ont les mêmes voies de dissociation pour la transition $\overline{5}^1_0$, il est probable que le niveau $12^1\ 7^1$ observé, qui apparaît à son maximum pour n_3 (+ 20 cm^{-1} par rapport à 8^1_0, $\sim$ - 5 cm^{-1} par rapport à 12^2_0) est dû à la prédissociation vibrationnelle du niveau $\overline{12}^2$.

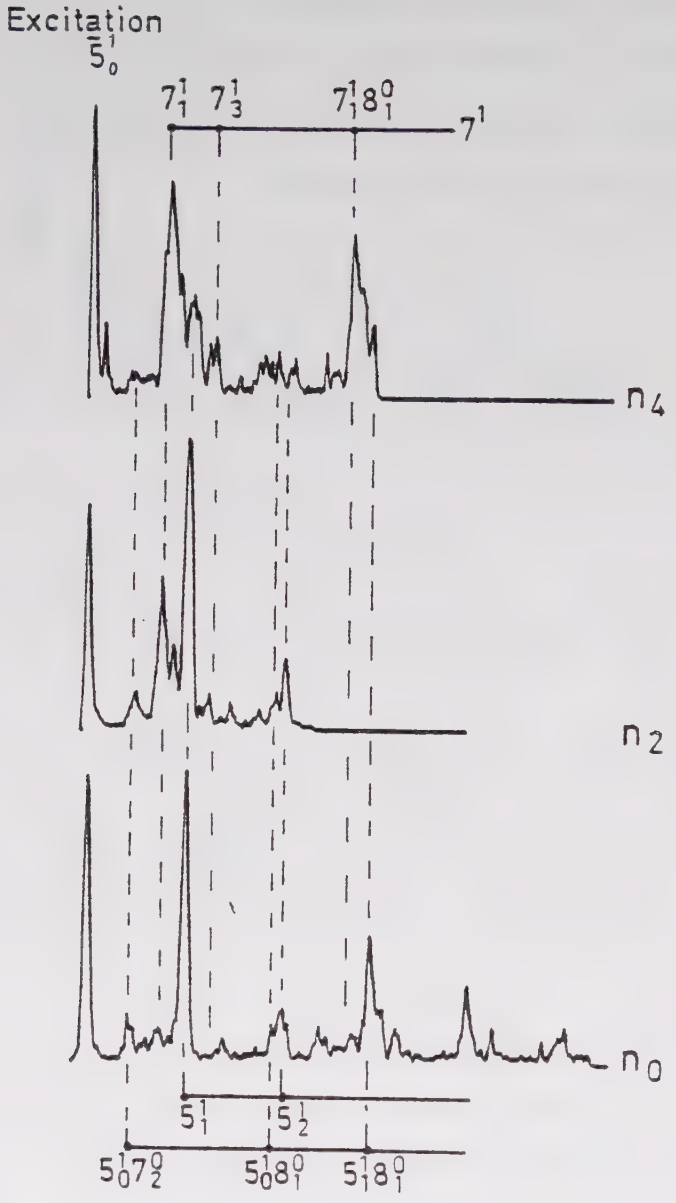


Fig. 44 - Spectres de fluorescence lors de l'excitation $\bar{5}_0^1$ des raies du complexe glyoxal-Ne.

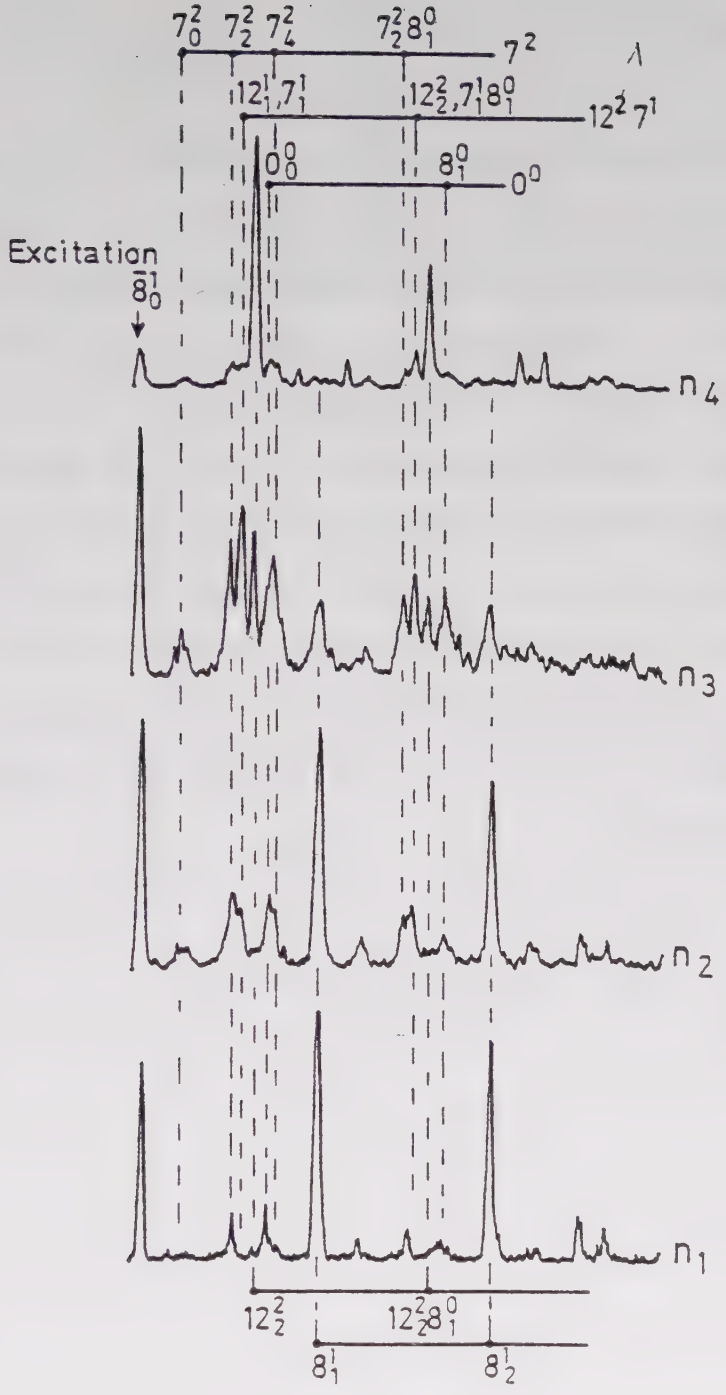


Fig. 45 - Spectres de fluorescence lors de l'excitation $\bar{8}_0^1$ des raies n_1, n_2, n_3 et n_4 du complexe glyoxal-Ne.

Dimère du glyoxal :

En plus des résultats énoncés précédemment, qui concernaient les complexes du glyoxal avec un partenaire étranger, il apparaît sur les spectres d'excitation au voisinage de la 2_0^1 des raies dont la position est la même pour les trois gaz H_2, D_2 et Ar pour lesquels le voisinage de la 2_0^1 a été étudié. Ceci permet d'attribuer ces raies au dimère du glyoxal, qui aurait donc une énergie de liaison inférieure à 1391 cm^{-1}, Parmenter et Searer (Réf. 48) l'estiment de 250 cm^{-1} à 400 cm^{-1} d'après des résultats d'expériences de collision. Les spectres de fluorescence obtenus par excitation sélective de ces raies (dans la détente H_2 + He) sont donnés sur la fig. 46 : ils donnent tous de la dissociation vers le niveau 0_0^0 du glyoxal.

	B_0	B_1	B_2	B_3	C_1	C_2	C_3
position (cm^{-1})	-62	-56	-46	-35	-107	-100	-90
dissociation	$\bar{2}^1 \rightarrow 0$						

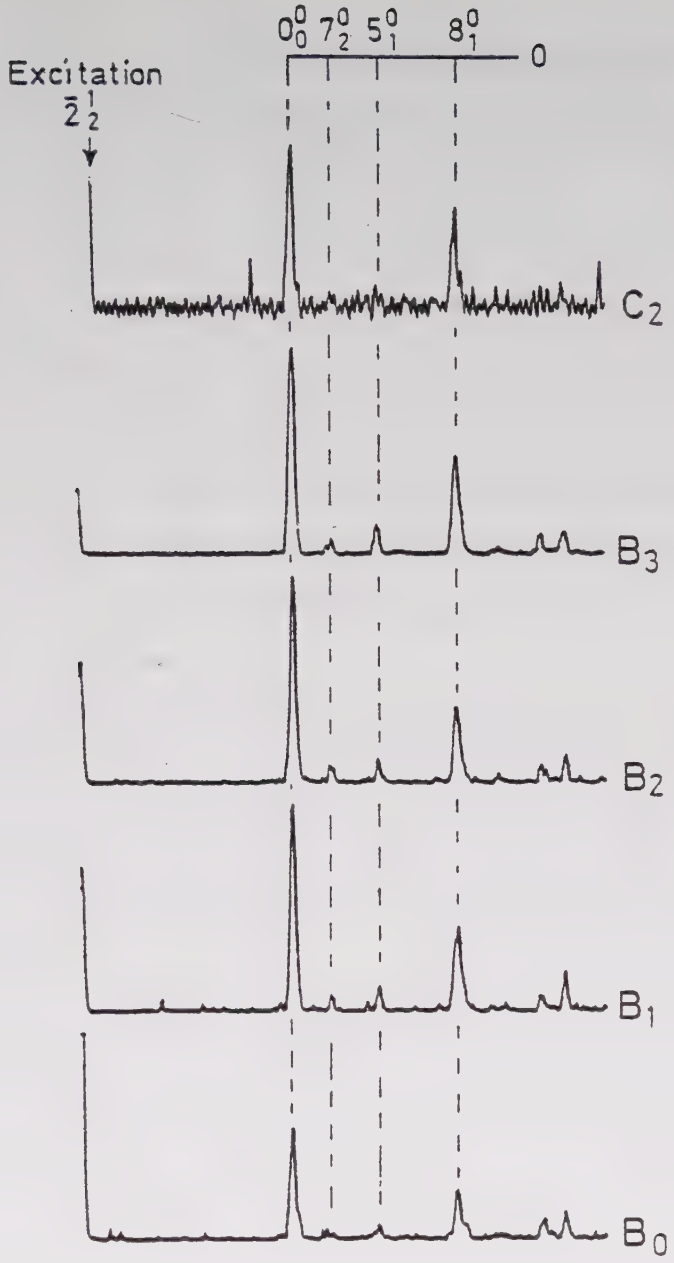


Fig. 46 - Spectres de fluorescence obtenus lors de l'excitation des raies du dimère.

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction :

Dans ce chapitre, je me propose de discuter et d'analyser les résultats expérimentaux obtenus sur le glyoxal en termes de la théorie de la prédissociation vibrationnelle présentée dans le chapitre I.

Au vu des résultats exposés dans le chapitre précédent se dégage un certain nombre d'aspects communs dans le comportement des différents complexes : présence de certaines voies de dissociation seulement, pics multiples attribués au complexe.

D'un autre côté, des différences importantes existent pour ce qui est des rapports de branchement entre les voies de dissociation : elles reflètent certainement l'effet du changement du potentiel intermoléculaire, plus que celui de la masse du partenaire. Or ce potentiel pose un problème de taille aux théoriciens : le calcul ab initio en est limité aux systèmes les plus simples. L'approximation du type somme des potentiels atome-atome est souvent utilisée : les paramètres sont estimés à partir des résultats d'expériences de

spectroscopie des complexes et de prédissociation vibrationnelle. C'est ce que j'ai fait dans ce travail.

Il est évident que, pour réussir au mieux ce type d'approche, les résultats expérimentaux les plus détaillés et les plus complets sont nécessaires : pour cette raison, je me limiterai à l'analyse des résultats sur les complexes glyoxal-H_2, sur lesquels on a le plus de données. En outre, quelques résultats ont été obtenus sur glyoxal-D_2, pour lequel le potentiel intermoléculaire est le même en première approximation que pour glyoxal-H_2.

Malgré cette limitation à l'analyse des résultats concernant les seuls complexes glyoxal-$H_2(D_2)$, un certain nombre de conclusions tirées de cette étude sont valables aussi pour les autres complexes.

Discussion des énergies de liaison et des couplages :

1 - Couplage : la première constatation tirée des résultats expérimentaux est que quel que soit le mode initialement excité, les pics attribués aux complexes ont toujours le même écart par rapport à la raie du glyoxal libre (voir figs 23 et 24) : ceci implique que le couplage entre la liaison van der Waals et les vibrations du glyoxal est faible et que l'état vibrationnel du glyoxal n'affecte pas les états liés du puits de van der Waals.

Cette conclusion est importante puisque que si le couplage est faible, alors le traitement diabatique exposé au chapitre I doit être satisfaisant.

2. Différences entre les énergies de liaison S_0 et S_1 : la deuxième constatation est que le déplacement des raies des complexes par rapport aux raies du glyoxal est faible : pour H_2 en particulier mais aussi pour tous les autres gaz, ce déplacement est de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1}. Le puits de potentiel dans l'état excité $S_1(^1A_u)$ est donc très voisin de celui de l'état fondamental S_o.

3. Energie de liaison : il est possible, à partir de l'analyse des voies de dissociation, de donner une borne supérieure à l'énergie de liaison des complexes avec H_2 et D_2*. En effet, l'excitation du niveau $\bar{7}^2$ produit des fragments dans l'état 7^1 : comme la différence d'énergie entre 7^2 et 7^1 est de 233 cm^{-1} pour le glyoxal libre, l'énergie de liaison est nécessairement inférieure à cette valeur.

En outre, il est très probable d'après nos spectres que l'excitation de la bande $\overline{12}_o^2$ donne des fragments $12^1\ 7^1$, ce qui ramène alors la borne supérieure à 150 cm^{-1}.

Parmenter et coll. (réf 48) ont proposé une estimation des profondeurs de puits basée sur des résultats de relaxation induite par collision et sur des règles de combinaison. Le résultat pour le couple glyoxal électroniquement excité (^1A_u)-H_2 est de l'ordre de 80 à 100 cm^{-1}. L'incertitude est

* Cette énergie étant la même à une très bonne approximation près pour H_2 et pour D_2

grande, mais cette estimation permet d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie de liaison. Le même calcul donne également 80 à 100 cm^{-1} pour le néon, environ 50 cm^{-1} pour l'hélium et 180 cm^{-1} pour l'argon.

Les mêmes ordres de grandeur se retrouvent dans les complexes de la molécule d'iode. En effet, Levy et coll. (réf 17) ont pu en déterminer directement l'énergie de dissociation : ils ont trouvé 75 cm^{-1} pour I_2 ... H_2, 66 cm^{-1} pour I_2 .... Ne, 14 cm^{-1} pour I_2 ... He et 225 cm^{-1} pour Ar ... I_2. Le cas de l'hélium mis à part, la similarité de ces valeurs avec celles du glyoxal est remarquable.

Interprétation des pics satellites comme une progression vibrationnelle de la liaison van der Waals :

Nature des pics : pour tous les complexes observés, plusieurs pics apparaissent autour des raies du glyoxal pur. Pour glyoxal-H_2, nous en avons dénombré six (voir par exemple la fig. 22). Leur dépendance en pression montre qu'ils correspondent tous à des complexes avec une seule molécule de H_2 (voir fig. 23). Deux hypothèses sont alors plausibles :
a) ils correspondent aux différents sites que peut occuper la molécule d'hydrogène ;
b) il s'agit d'une progression vibrationnelle ;

La première éventualité semble très peu probable : en effet, comment pourrait-il exister six sites équivalents pour

H_2 ? Par ailleurs , les voies de fragmentation sont les mêmes pour tous les pics.

En revanche, un très fort argument en faveur de la progression vibrationnelle peut être tiré de la fig. 47 , où sont représentés les écarts d'énergie entre les pics. Les quatre derniers sont très bien reproduits par la relation linéaire :

$$\Delta E(\ell + 1) = \hbar\omega' - 2\hbar\omega'\chi'(\ell + 1) \qquad , v' = 0,1,2,3 \tag{75}$$

avec $\hbar\omega' = 17\ cm^{-1}$ (76)

et $\hbar\omega'\chi' = 1,4\ cm^{-1}$

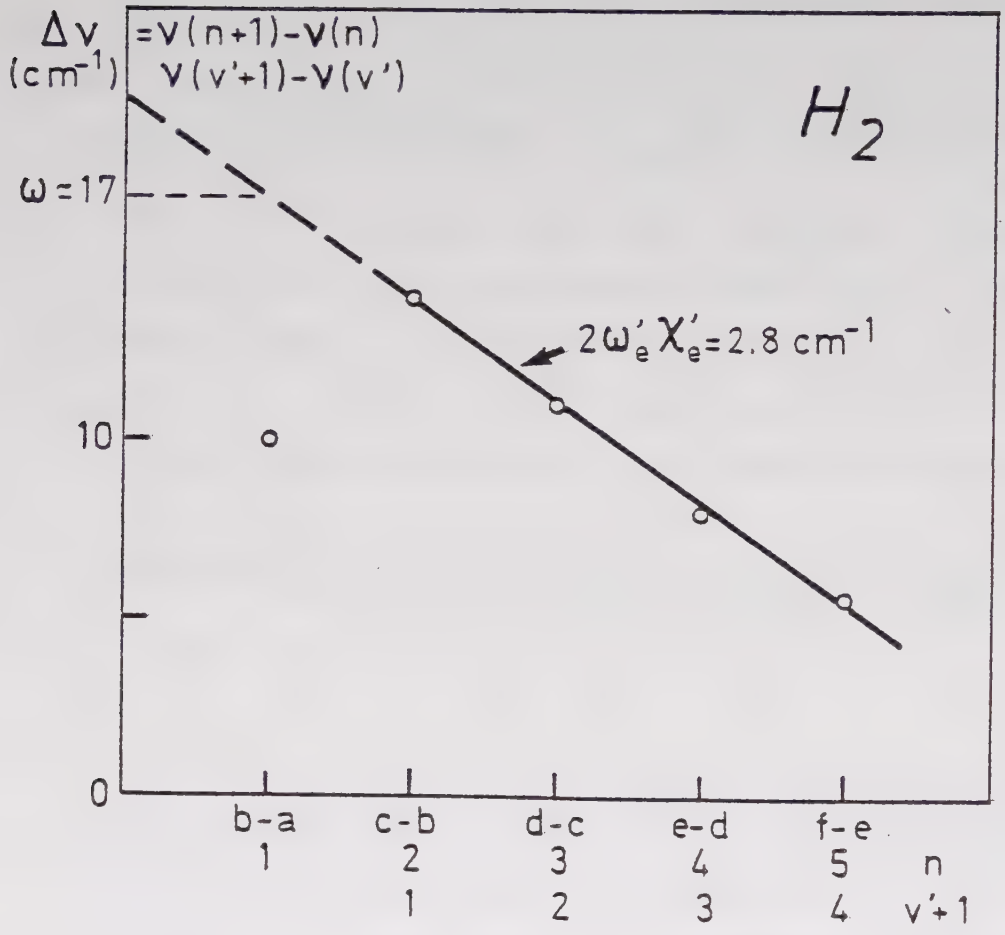
Cette loi correspond à un oscillateur anharmonique dont les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E = -D + \hbar\omega'(\ell + \frac{1}{2}) - \hbar\omega'\chi'(\ell + \frac{1}{2})^2 \tag{77}$$

Potentiels intermoléculaires : si le potentiel intermoléculaire de l'état excité est ajusté par une fonction de Morse :

$$V(X) = D' \left\{ e^{-2\alpha'(X - X'_o)} - 2e^{-\alpha'(X - X'_o)} \right\} , \tag{78}$$

alors les paramètres D' et α' peuvent être calculés à partir des valeurs de ω' et $\omega'\chi'$ par les formules suivantes :



Interprétation des pics du complexe Glyoxal-H_2 en progression vibrationnelle :

les écarts d'énergie entre les pics sont représentés en fonction de l'entier n qui repère les pics.

v' est le nombre quantique de vibration qui leur est attribué.

Fig. 47

$$\omega'\chi' = \frac{\hbar\alpha'^2}{2\mu} \; ; \qquad \omega' = \alpha'\left(\frac{2D'}{\mu}\right)^{1/2} \tag{79}$$

où μ est la masse réduite pour le mouvement relatif de H_2 par rapport au glyoxal.

Avec ces relations,

$$D' = \frac{\hbar\omega'^2}{4\omega'\chi'} = 52 \text{ cm}^{-1} \qquad \alpha' = \frac{2\mu}{\hbar}\omega'\chi' = 0{,}16 \text{ Å}^{-1} \tag{80}$$

Il reste à interpréter le pic a, le plus loin vers le rouge, dont le point représentatif s'écarte très fortement de la droite, sur la fig. 47 . l'idée la plus naturelle est qu'il s'agit d'une bande chaude $\ell'' = 1 \rightarrow \ell' = 0$ (où ℓ'' repère les états vibrationnels de la liaison van der Waals dans l'état fondamental). Avec cette interprétation, les paramètres D" et α" de l'état fondamental peuvent eux aussi être déterminés. En effet, le déplacement de ce pic a par rapport à la bande du glyoxal non complexé vaut - 19,5 cm^{-1}, et il est donné par :

$$-19{,}5 \text{ cm}^{-1} = D'' - D' + \frac{1}{2}\hbar\omega' - \frac{3}{2}\hbar\omega'' + \frac{9}{4}\hbar\omega''\chi'' - \frac{1}{4}\hbar\omega'\chi' \tag{81}$$

Si de plus le pic b, qui est déplacé de 10 cm^{-1} par rapport au pic a, correspond à la transition $\ell'' = 0 \rightarrow \ell' = 0$,

$$10 \text{ cm}^{-1} = \hbar\omega'' - 2\hbar\omega''\chi'' \tag{82}$$

L'expression de D" en fonction de $\omega"$ et $\omega"\chi"$ permet de se ramener à un système de deux équations à deux inconnues, $\omega"$ et $\omega"\chi"$, dont la solution est :

$$\hbar\omega" = 13,5 \text{ cm}^{-1} \qquad \hbar\omega"\chi" = 1,2 \text{ cm}^{-1} \qquad (83)$$

ce qui donne pour les paramètres du potentiel de Morse qui décrit l'état fondamental :

$$D" = 38 \text{ cm}^{-1} \qquad \alpha" = 0,14 \text{ Å}^{-1} \qquad (84)$$

La température vibrationnelle du complexe peut être estimée par le rapport des intensités de la bande chaude aux bandes froides, connaissant l'écart énergétique entre les niveaux $\ell" = 1$ et $\ell" = 0$. Le résultat ainsi obtenu est de 5K, ce qui est proche de la température rotationnelle du glyoxal libre.

Remarques : sur les valeurs des paramètres du potentiel obtenues par cette analyse :

- si la progression vibrationnelle porte sur le mode d'élongation de la liaison van der Waals, alors les énergies de dissociation trouvées sont nettement inférieures aux valeurs estimées de 80-100 cm^{-1} (voir p. 148).

- les valeurs du paramètre exponentiel α, qui donne la vitesse de variation et la portée du potentiel, sont très faibles : les valeurs typiques de α dans les potentiels intermoléculaires qui décrivent l'élongation d'une liaison

van der Waals vont de 1 à 3$\mathring{A}^{-1}$. Ceci est confirmé par la compilation des paramètres intermoléculaires que Secrest et Eastes (réf. 49) ont effectuée sur un grand nombre de systèmes.

Il est intéressant dans ce contexte de comparer avec les valeurs qu'ont obtenu Levy et coll. (réf. 17) pour $I_2 \cdots H_2$:

$$\hbar\omega' = 106 \text{ cm}^{-1} \qquad \hbar\omega'\chi' = 23 \text{ cm}^{-1} \qquad (85)$$

Avec ces valeurs,

$$D' = 122 \text{ cm}^{-1} \qquad \alpha' = 2{,}6 \ \mathring{A}^{-1} \ , \qquad (86)$$

ce qui correspond à un écart de 74 cm^{-1} entre les deux premières transitions $\ell''_e = 0 \rightarrow \ell'_e = 0$ et $v''_e = 0 \rightarrow v'_e = 1$ portant sur le mode d'élongation van der Waals. Cependant, l'existence d'autres raies du glyoxal rend très difficile la recherche de ces pics.

Une explication possible des faibles valeurs obtenues pour le paramètre α est que la progression vibrationnelle observée corresponde à un mouvement de déformation et non d'élongation : dans ce cas effectivement, le potentiel est plus souple, avec des fréquences de vibration plus basses.

Progression vibrationnelle pour les complexes avec D_2 :

L'hypothèse de la progression vibrationnelle pourrait être très fortement renforcée en répétant les expériences avec

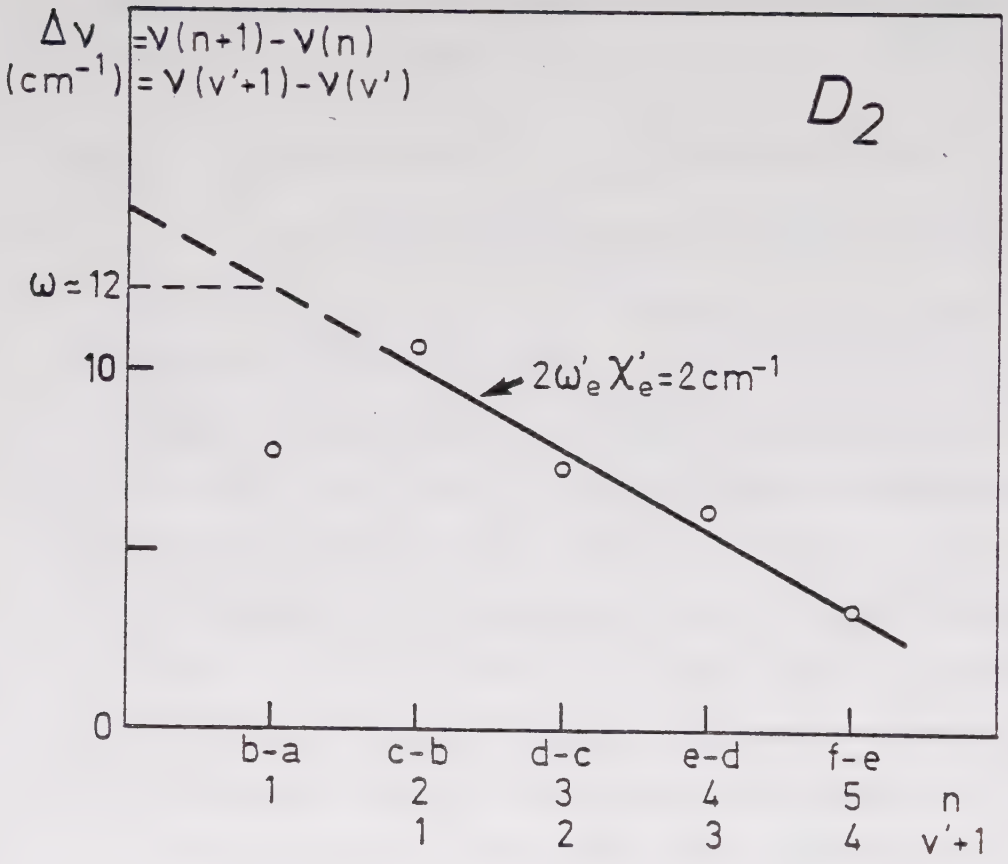


Fig. 48

Interprétation des pics du complexe Glyoxal-D_2 en progression vibrationnelle :

Même représentation que pour le complexe Glyoxal-H_2 (fig. 47,p.150)

D_2 au lieu de H_2, ce que nous avons réalisé tout récemment. Encore une fois, en représentant les écarts d'énergie entre les pics, tous les pics s'alignent à part le plus éloigné vers le rouge (fig. 48), avec :

$$\hbar\omega'_{D_2} = 12 \text{ cm}^{-1} \qquad \hbar\omega'_{D_2}\chi'_{D_2} = 1 \text{ cm}^{-1} \tag{87}$$

Les masses réduites des complexes glyoxal-D_2et glyoxal-H_2 sont dans le rapport 1,93, donc les fréquences devraient être dans le rapport $1/\sqrt{1,93}$ et les anharmonicités dans le rapport 1/1,93 (voir éq. 79), ce qui donnerait pour glyoxal-D_2 une fréquence de 12,2 cm^{-1} et une anharmonicité de 0,7 cm^{-1}. L'accord entre les fréquences prédites et mesurées est très satisfaisant. Pour l'anharmonicité, il est moins bon.

Calcul des intensités relatives des raies du complexe glyoxal-H_2 :

La progression vibrationnelle observée suggère qu'à la suite de l'excitation électronique se produit un changement assez important de géométrie. En effet, si ce n'était pas le cas, les facteurs de Franck-Condon ne permettraient pas une telle progression : les facteurs de Franck Condon entre les états de deux potentiels de Morse ayant même point d'équilibre, avec les paramètres D" et α" (éq. 84) pour l'état fondamental et D' et α' (éq. 80) pour l'état excité, ne correspondent pas

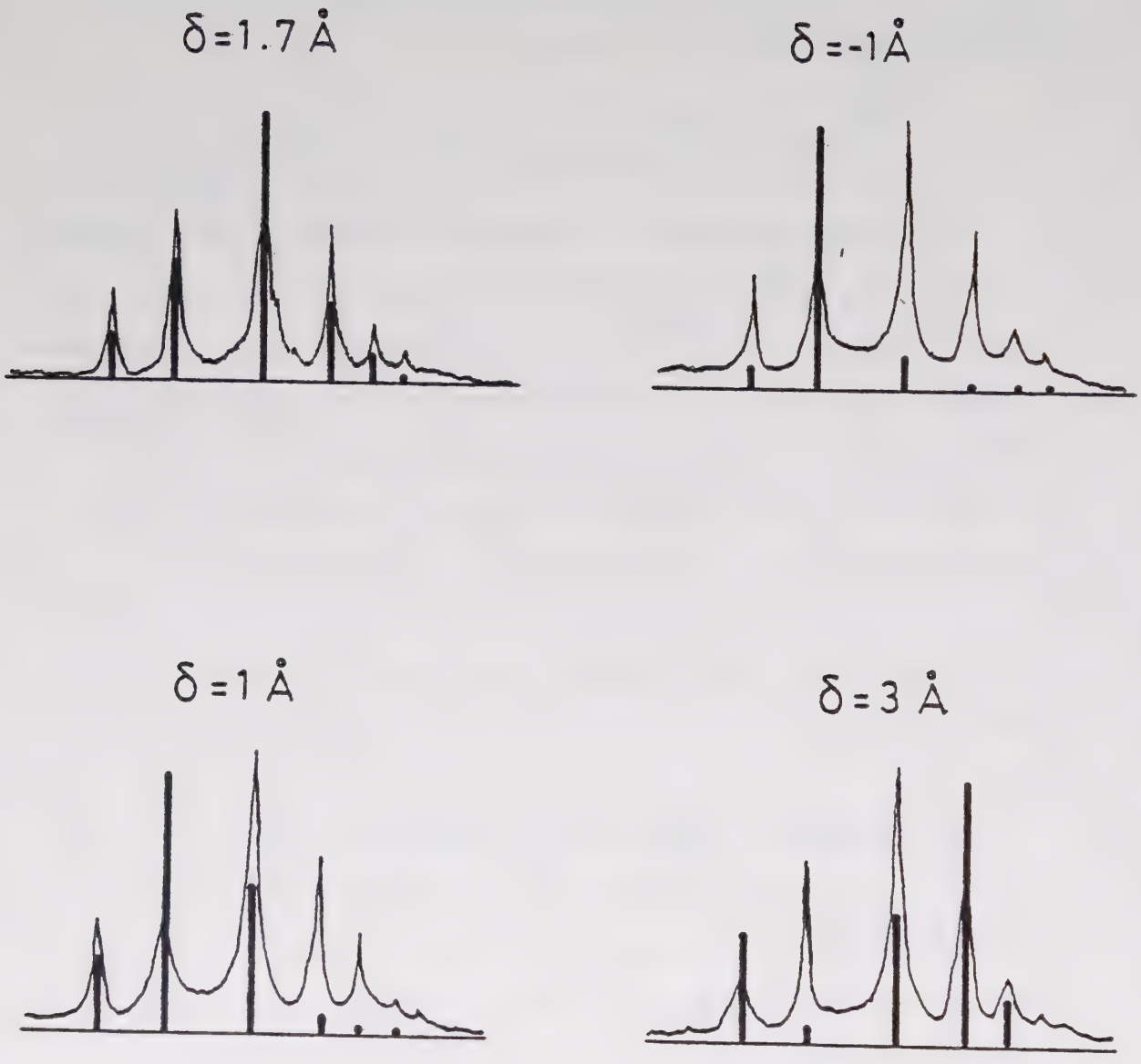


Fig. 49

Facteurs de Franck Condon calculés pour différentes valeurs de $\delta = X'_o - X''_o$ (en traits gras) comparés à la distribution d'intensité expérimentale.

du tout à la distribution d'intensité mesurée expérimentalement .

En faisant varier l'écart $\delta = X'_o - X''_o$ entre les positions d'équilibre des états excité et fondamental, une bonne correspondance est trouvée entre les facteurs de Franck Condon et les intensités expérimentales pour la valeur $\delta = 1,7$ Å (fig. 49). Le même résultat a été obtenu pour D_2. C'est un changement important pour la position d'équilibre.

Si la progression vibrationnelle correspond, comme je l'ai proposé précédemment, à un mouvement de déformation, alors le minimum du potentiel de van der Waals pourrait se déplacer parallèlement au plan de la molécule de glyoxal : ce point sera discuté en détail lors de l'interprétation des rapports de branchement de dissociation.

Effet isotopique sur les rapports de branchement :

Effet expérimental : un problème intéressant soulevé par les résultats expérimentaux concerne l'effet de la masse sur les rapports de branchement de dissociation : pour l'excitation du mode $\bar{8}^1$, où les produits de dissociation ont pu être déterminés aussi bien pour H_2 que pour D_2, le fragment glyoxal est observé dans les deux cas dans les états 0^0 et 7^1 , mais dans des rapports différents : plus de 90 % dans l'état 0^0 pour H_2, 70 % seulement pour D_2.

Calcul théorique : Il s'agit ici du seul effet de la différence de masse entre les deux partenaires du glyoxal : il est intéressant de connaître quelle est, dans le cadre de notre modèle du chapitre I, la prédiction théorique de cet effet. Le potentiel qui décrit le mouvement d'élongation de la liaison van der Waals est approché par une fonction de Morse dont les paramètres α et D (éq 78) inconnus, sont estimés* de l'ordre de 1 à 3 $\mathring{A}^{-1}$ et de 50 à 150 cm^{-1} respectivement. Le potentiel étant décrit comme une somme de potentiels atome-atome, le potentiel d'interaction responsable de la prédissociation vibrationnelle est approximativement proportionnel à $\exp(-2\alpha R)$ (réf. 24), la constante de proportionnalité dépendant bien entendu de la géométrie du complexe et de la décomposition des modes normaux en termes de déplacements cartésiens des atomes (voir chapitre I, p. 36). Mais dans le rapport :

$$Y = \frac{R_{H_2}}{R_{D_2}} \qquad (88)$$

où $R = \frac{\Gamma(8^1 \rightarrow 0^0)}{\Gamma(8^1 \rightarrow 7^1)}$ est le rapport de branchement entre les deux voies de dissociation

cette constante de proportionnalité disparaît, et la quantité Y ne dépend que des constantes α et D, ainsi que de l'énergie cinétique et de la masse réduite des fragments pour leur

---

* voir discussion pp 152-153.

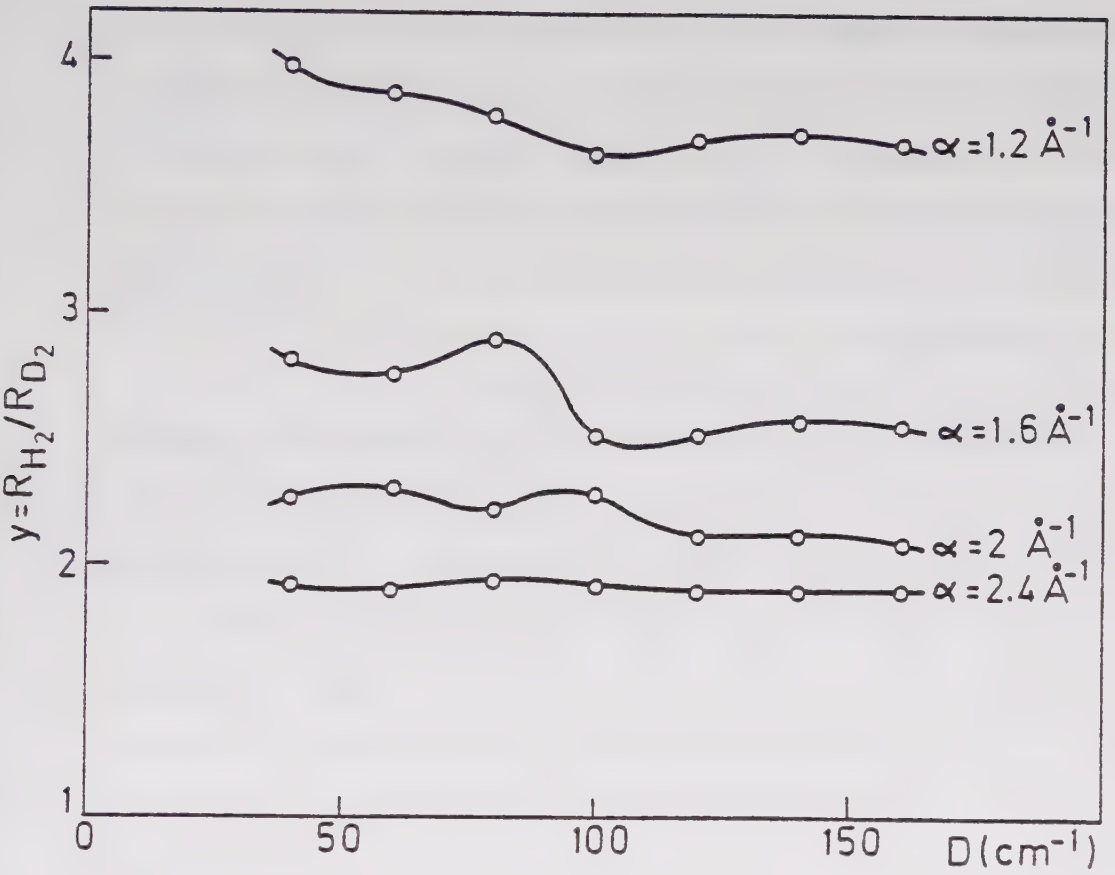


Fig. 50

Calcul du rapport $y = \frac{R_{H_2}}{R_{D_2}}$ pour différentes valeurs de D et de α

mouvement relatif. Elle est donnée par les équations (67a) et (67b) du chapitre I, p. 69.

Résultats : La fig. 50 représente les résultats de ces calculs pour différentes valeurs de α et D dans le domaine délimité plus haut : le rapport Y est toujours plus grand que 1 et varie entre 2 et 4, ce qui implique que que le rapport de branchement entre les états finals O^0 et 7' est effectivement plus grand pour H_2 que pour D_2. Ceci est conforme au résultat expérimental. En fait, d'après l'expérience, Y est supérieur à 4, mais compte tenu du caractère très simpliste du potentiel utilisé pour représenter l'interaction, l'effet de masse est bien reproduit.

Interprétation : les vitesses de prédissociation vibrationnelle sont déterminées par le recouvrement d'une fonction d'onde discrète, représentant l'état lié du complexe atteint par l'excitation laser, et d'une fonction du continuum dissociatif. Ce recouvrement est limité (par l'état discret) à un intervalle des distances de l'ordre de $\frac{1}{\alpha}$ (qui donne l'ordre de grandeur de la largeur du puits de potentiel) : il sera donc d'autant plus faible que la longueur d'onde de deBroglie pour la fonction d'onde du continuum sera petite par rapport à $\frac{1}{\alpha}$.

D'une manière générale, les vitesses de prédissociation vibrationnelle sont proportionnelles à $\exp [- \pi/\lambda\alpha]$, avec $1/\lambda = (2\mu\varepsilon)^{1/2}/h$, μ étant la masse réduite et ε l'énergie cinétique (réf. 24) : dans ces formules, l'effet de la masse est bien mis en évidence. Si la masse réduite augmente

($\mu_{D_2}/\mu_{H_2} = 1,93$), la vitesse de prédissociation diminue, et ce d'autant plus que l'énergie cinétique est plus grande. L'effet de la masse sera donc plus important pour le processus $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$ que pour le processus $\bar{8}^1 \rightarrow 7^1$. Il s'ensuit que le rapport de branchement $\Gamma(\bar{8}^1 \rightarrow 0^0)/\Gamma(\bar{8}^1 \rightarrow 7^1)$ sera plus grand pour H_2 que pour D_2 ($Y > 1$).

La même relation permet de comprendre l'influence de la portée du potentiel $1/\alpha$: plus elle est grande, c'est-à-dire plus α est petit, plus les effets de la masse et de l'énergie cinétique sont importants, car c'est le rapport entre la longueur d'onde de de Broglie λ et la portée du potentiel $1/\alpha$ qui les détermine.

Prévisions : ces calculs et ces considérations théoriques prévoient le même effet lors de la prédissociation vibrationnelle à partir d'autres modes du glyoxal. Sur la fig. 51 sont représentées les prédictions de ces calculs pour deux des modes étudiés avec H_2 : $\bar{5}^1$ et $\bar{7}^2$. Pour le mode $\bar{5}^1$, l'observation a donné 40 % de 0^0 et 60 % de 7^1. Les calculs, réalisés avec la valeur $\alpha = 1,2\mathring{A}^{-1}$, prédisent que la proportion de 7^1 doit encore augmenter pour les complexes avec D_2, donnant 10 % seulement de 0^0 et 90 % de 7^1. L'expériencecorrespondante a été réalisée, mais, les conditions de la détente n'étant pas aussi bonnes que pour H_2, le rapport de branchement :

$$\Gamma_{D_2}(\bar{5}^1 \rightarrow 0^0)/\Gamma_{D_2}(\bar{5}^1 \rightarrow 7^1)$$

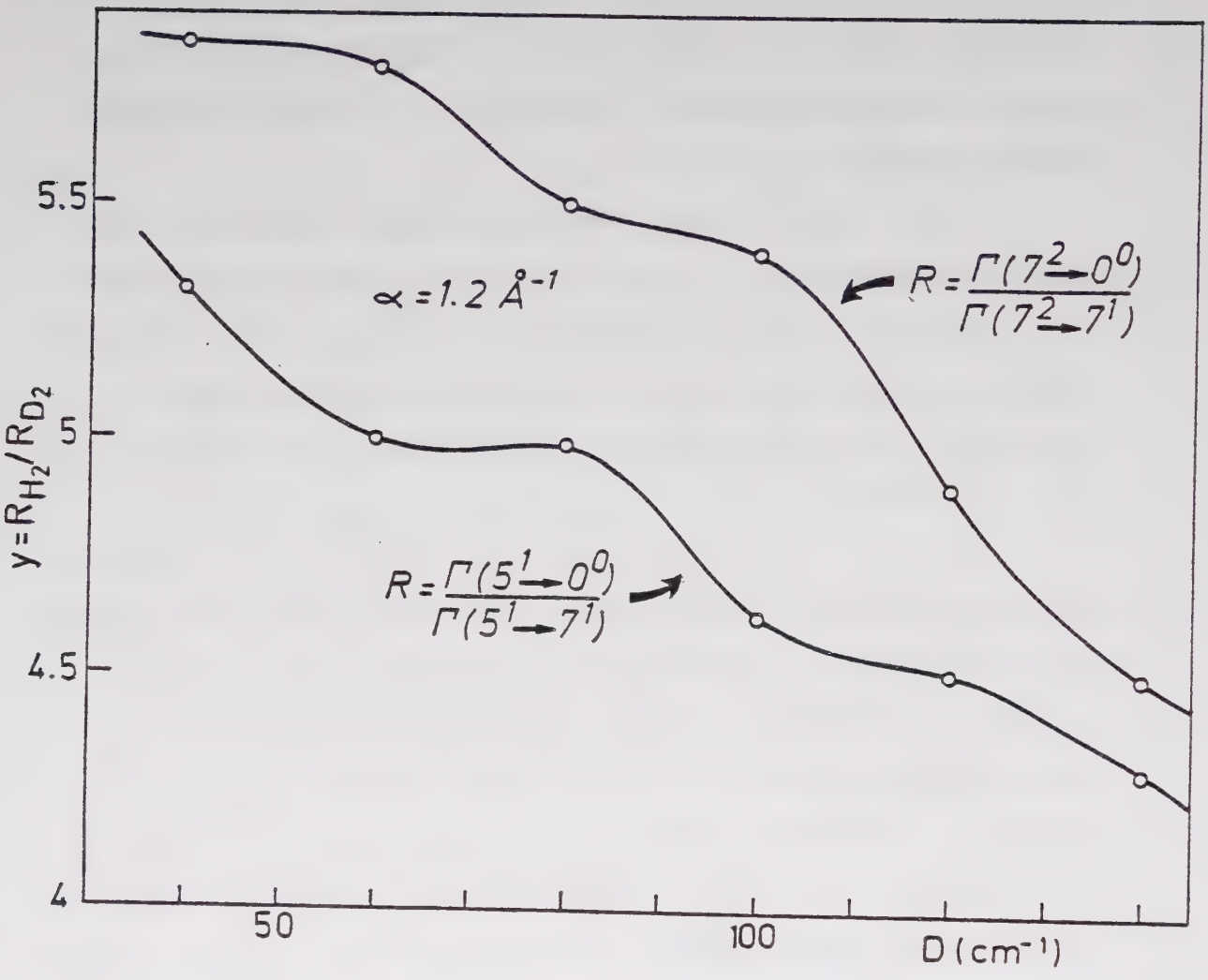


Fig. 51

Prédiction de rapports de branchement pour la dissociation du complexe Glyoxal-D_2, en fonction de D (α = 1,2 $Å^{-1}$)

n'a pas pu être déterminé avec précision. Cependant, une très grande proportion de 7^1 a été obtenue, et elle est plus importante que pour H_2.

Les prédictions théoriques semblent donc bien vérifiées, et il serait intéressant de poursuivre les expériences sur la comparaison des rapports de branchement entre les isotopes H_2 et D_2.

Voies de prédissociation : sélectivité

Diagramme des résultats expérimentaux pour H_2: sur la dernière page de cette thèse, qui est dépliable, est représenté sous forme de diagramme le résultat des mesures des rapports de branchement entre les voies de dissociation du complexe avec H_2. A gauche figurent les états du complexe initialement excités ($\bar{0}, \bar{7}^2, \bar{5}^1, \bar{8}^1, \bar{8}^1\bar{7}^2$ et $\bar{8}^1\bar{5}^1$), et à droite tous les états du fragment glyoxal existant dans cette région d'énergie. Les niveaux effectivement peuplés par la dissociation sont détachés des autres et reliés par des traits aux états du complexe desquels ils sont issus. Les nombres reportés sur ces traits sont les rapports de branchement, normalisés à l'unité.

Sélectivité de la prédissociation vibrationnelle :le diagramme amène une première constatation , c'est que le nombre de niveaux énergétiquement accessibles est bien supérieur au nombre d'états peuplés par la dissociation. Le

processus de prédissociation vibrationnelle dans ces complexes est donc fortement sélectif.

En effet, des modes tels que 12, 6 et 4 ne sont jamais peuplés, et les rapports de branchement ne suivent pas une loi simple en fonction de l'énergie des niveaux finals. Or si la redistribution vibrationnelle était statistique, tous les modes acccessibles seraient peuplés proportionnellement à la densité de niveaux.

La densité des niveaux de translation est donnée par:

$$\rho_T = \varepsilon_{vJK}^{1/2} \qquad \text{(réf. 50)} \qquad (89)$$

où ε_{vJK} est l'énergie cinétique relative des fragments pour un état final rovibrationnel (v,J,K) donné du glyoxal. Cette loi favorise les états les plus bas en énergie, ce qui n'est pas le cas de nos résultats. Le processus est donc fortement non-statistique.

Interprétation dans le cadre du modèle diabatique : dans le cadre de notre modèle diabatique présenté au chapitre I, le couplage V responsable de la prédissociation est développé en série de Taylor sur les modes normaux:

$$V = \sum_k Q_k \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_0 + \sum_k \sum_{k'} Q_k Q_{k'} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_{k'}}\right)_0 + \ldots\ldots \qquad (90)$$

où l'indice zéro indique que la dérivée est prise à $Q_k=0$.

Mais le potentiel V étant connu en général en fonction des déplacements des coordonnées cartésiennes ξ_i, i=1,2,...,3N, par rapport à la position d'équilibre,

$$V = \sum_k Q_k \sum_i d_{ik} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right) + \sum_k \sum_{k'} Q_k Q_{k'} \sum_i \sum_j d_{ik} d_{jk'} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right) + \ldots \quad (91)$$

Les éléments d_{ik}, qui déterminent le passage des déplacements des coordonnées cartesiennes aux coordonnées normales, sont présentés dans l'appendice 3. La figure 52 reproduit le dessin des modes normaux qui nous intéressent ici, en termes des déplacements cartésiens des atomes du glyoxal correspondant à $Q_k = 1$.

Analyse des résultats concernant les niveaux 5^1, 7^2 et 8^1: pour amener les conclusions que je vais tirer, j'ai classé les résultats concernant ces niveaux dans le tableau ci-dessous,

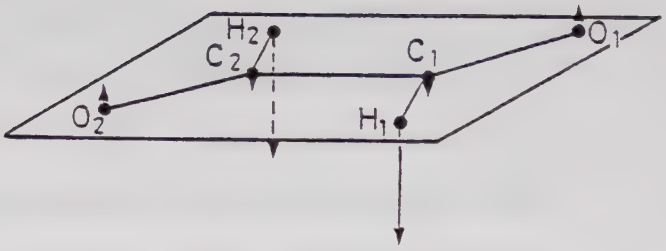
1 Quantum obs. ΔE+D (cm^{-1})		%	2 Quanta obs. ΔE+D (cm^{-1})		%	non-observés ΔE+D (cm^{-1}) 2 Quanta		3 Quanta
233	$\bar{7}^2 \rightarrow 7^1$	90	466	$\bar{7}^2 \rightarrow 0^0$	10			$7^2 \rightarrow 12^1$
509	$\bar{5}^1 \rightarrow 0^0$	40	276	$\bar{5}^1 \rightarrow 7^1$	60	129	$\bar{5}^1 \rightarrow 12^1$	
735	$\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$	90	502	$\bar{8}^1 \rightarrow 7^1$	5	355	$\bar{8}^1 \rightarrow 12^1$	$\bar{8}^1 \rightarrow 12^1 7^1$
						226	$\bar{8}^1 \rightarrow 5^1$	$\bar{8}^1 \rightarrow 7^2$

ΔE représente la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau atteint.

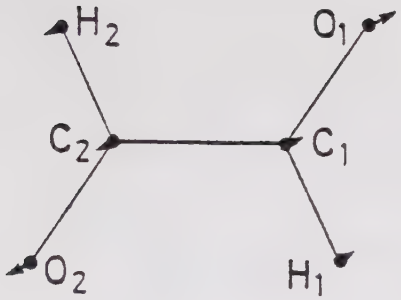
D l'énergie de liaison du complexe

De ce tableau, il ressort les constations suivantes :

- toutes les voies de dissociation qui s'accompagnent de la perte simple du quantum de vibration initialement excité sont empruntées, dont deux sont la voie de désexcitation



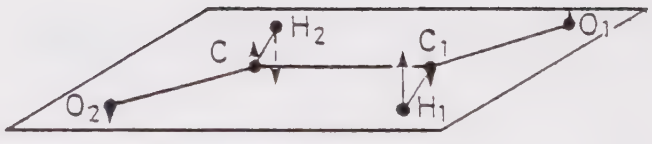
Q_7



Q_5

Q_6

Fig. 52 : Représentation des modes normaux Q_5, Q_6, Q_7, et Q_8 du Glyoxal



Q_8

préférentielle. Certains processus à deux quanta existent mais aucun à trois quanta.

- la règle du saut d'énergie minimum, selon laquelle les voies favorisées sont celles où les fragments acquièrent le moins d'énergie cinétique relative n'explique pas à elle seule les résultats.

Le modèle diabatique peut rendre compte de ces données expérimentales. En effet :

1 - Les processus à un quantum sont des processus du 1^e ordre. On s'attend donc à ce qu'ils soient plus importants. Toutefois, nous avons vu que, si la dérivée du potentiel par rapport au mode initialement excité était faible, certains processus du 2^e ordre, pouvaient entrer en compétition. Mais il est peu probable que des processus à 3 quanta, qui sont du 3^e ordre, puissent se manifester.

2 - Notre modèle prévoit effectivement une loi du type saut d'énergie minimum, qui provient du terme $\langle \vec{\phi}_{v\varepsilon} | \frac{\partial V}{\partial Q_i} | \vec{\phi}_{v'\ell} \rangle_R$ (voir discussion p. 36-39), d'autant plus grand que l'énergie cinétique est petite, mais modulé par l'importance du terme $\frac{\partial V}{\partial Q_i}$ $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right.$ pour les processus du 2nd ordre$\left.\right)$.

Analyse des résultats pour les états combinaisons de modes $8^1 7^2$ *et* $8^1 5^1$:

1 Quantum (cm^{-1})		%	2 Quanta (cm^{-1})		%
233	$\bar{8}^1\bar{7}^2 \rightarrow 8^1 7^1$	90			
509	$\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 8^1$	10	276	$\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 8^1 7^1$	30
735	$\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 5^1$	50	1244	$\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 0^0$	20

Aux constatations déjà faites à propos du tableau précédent, s'ajoutent les suivantes:

- Chaque mode à l'intérieur de la combinaison garde ses voies de dissociation propres : en effet, tout se passe comme si un des modes restait "spectateur" pendant que l'autre prédissocie, et viceversa. Ainsi, $\bar{8}^1\bar{5}^1$ donne 8^1 (8 spectateur) $\bar{8}^1\bar{5}^1$ donne 5^1 (5 spectateur). Même les proportions relatives des deux voies de désexcitation de 5^1 sont respectés

$$\frac{\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 8^1 7^1}{\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 8^1} = 0,5 \qquad \frac{\bar{5}^1 \rightarrow 7^1}{\bar{5}^1 \rightarrow 0^0} = 0,66$$

dans la limite d'erreur expérimentale.

- Cette description permet de classer les vitesses de prédissociation de chacun des modes engagés. En effet, du fait que $\bar{8}^1\bar{7}^2$ ne donne pratiquement que $8^1 7^1$, on peut conclure que $\bar{7}^2 \rightarrow 7^1$ doit être beaucoup plus rapide que $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$.

Voyons maintenant comment le modèle diabatique rend compte de ces données :

- pour ce qui est de la première constatation, le modèle "mode spectateur" est une conséquence directe de l'indépendance des modes normaux, et de la description diabatique choisie. En effet, pour le processus $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$, le terme de couplage est,

$$< \chi_{v_8=0} \mid Q_8 \mid \chi_{v'_8=1} > < \overleftarrow{\varphi}_{v_8=0,\varepsilon} \mid \frac{\partial V}{\partial Q_8} \mid \overleftarrow{\varphi}_{v'_8=1,\ell} >$$

et pour le processus $8^1 5^1 \rightarrow 5^1$, il est,

$$\langle \chi_{v_8=0} | Q_8 | \chi_{v'_8=1} \rangle \; \langle \varphi^{\ominus}_{v_8=0, v_5=1, \varepsilon} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_8} \right| \varphi^{\ominus}_{v'_8=1, v'_5=1, \ell} \rangle$$

Or le premier terme de ces équations est identique, et le deuxième terme ne dépend des v_j ou v'_j que par l'intermédiaire de l'énergie cinétique, qui est également la même pour les deux processus.

Si le modèle diabatique rend bien compte de l'effet "mode spectateur", il n'explique pas en revanche la voie de dissociation $\bar{8}^1 \bar{5}^1 \rightarrow 0^0$. En effet, s'il s'agissait d'un processus du 2nd ordre, alors le même terme de couplage donnerait une voie $\bar{8}^1 \rightarrow 5^1$ importante. Or ce n'est pas le cas. Cette question reste donc ouverte.

- Pour rendre compte du deuxième point soulevé plus haut, il faudrait réaliser un calcul complet. D'après ce calcul on devrait obtenir : pour les processus à 1 quantum

- $\bar{7}^1 \rightarrow 0^0$ et $\bar{7}^2 \rightarrow 7^1$ forts (car $\bar{7}^2$ donne 7^1 et $\bar{8}^1 \bar{7}^2$ donne $8^1 7^1$ à plus de 90 %)
- $\bar{8}^1 \rightarrow 0^0$ moyen (car $\bar{8}^1$ donne 0^0 à 90% et $\bar{8}^1 \bar{5}^1$ donne 5^1 à 50% mais $\bar{8}^1 \bar{7}^2$ ne donne pas 7^2)
- $\bar{5}^1 \rightarrow 0^0$ faible (car $\bar{5}^1$ donne 0^0 à 40% seulement et $\bar{8}^1 \bar{5}^1$ donne 8^1 à 10%)

et pour les processus à 2 quanta,

- $\bar{5}^1 \rightarrow 7^1$ et $\bar{8}^1\bar{5}^1 \rightarrow 8^1 7^1$: moyen (car $\bar{5}^1$ donne 7^1 à 60% et $\bar{8}^1\bar{5}^1$ donne $8^1 7^1$ à 20%)
- $\bar{8}^1 \rightarrow 7^1$ faible (car 8^1 donne 7^1 à moins de 10% et $\bar{8}^1\bar{7}^2$ ne donne pas 7^1)
- $\bar{7}^2 \rightarrow 0^0$ faible (car $\bar{7}^2$ donne 0^0 à 10% et $\bar{8}^1\bar{7}^2$ ne donne pas 8^1)

Une remarque s'impose après ce classement par ordre d'importance des vitesses des différentes voies de prédissociation, c'est que le mode 7,qui est un mode hors du plan et symétrique (deux atomes identiques vibrent ensemble de part et d'autre du plan : voir figure 52), est très efficace. Le mode 8, qui est également un mode hors du plan mais antisymétrique,est un peu moins efficace, et le mode 5 qui est un mode où les atomes vibrent de façon symétrique dans le plan, le moins efficace des trois. Cela suggère que la molécule de H_2 se situe au-dessus du plan dans la configuration d'équilibre. C'est ce qui a été prédit par C.Jouvet et B.Soep (réf 29) lors de leur étude des spectres rotationnels des complexes du glyoxal avec l'hélium.

Toutefois, dans le cadre de notre modèle, un argument de symétrie exclut la position de H_2 sur l'axe C_2 : en effet, tous les complexes présentent une prédissociation efficace du niveau 8^1. Or ce mode est "antisymétrique" par rapport

au plan, ce qui annulerait le terme en Q_8 dans le développement de V au 1er ordre, et donnerait une prédissociation du mode 8 pratiquement nulle.

Il serait trop laborieux, sans information complémentaire, de mener un calcul à bout, car il nous faudrait alors le faire pour un grand nombre de géométries. Un calcul quantitatif doit attendre une meilleure détermination de la géométrie des complexes, par une étude à haute résolution des spectres rotationnels. Ce travail est actuellement en cours de réalisation à Grenoble par MM. Lombardi et Tramer.

Néanmoins, le modèle diabatique donne des résultats qualitatifs et "semi-quantitatifs" satisfaisants : en plus de ceux déjà énumérés, il prévoit par exemple que le mode 6, qui estde même symétrie que le mode 7 (fig 52), devrait également se prédissocier de façon efficace. Il n'est malheureusement pas possible de le vérifier en jet, car 6^1 ne peut pas être atteint directement par excitation photonique (6^1_0 est interdit par les règles de sélection); dans le jet supersonique, la bande chaude 6^1_1 ne peut pas être excitée car le niveau 6 n'est pas peuplé dans l'état fondamental; et la bande 6^2_0 a un facteur Franck Condon peu favorable). Toutefois, dans les expériences de collision à température ambiante, Ten Brink (Réf 44) a observé pratiquement les mêmes voies de relaxation avec une voie importante supplémentaire, $8^1 \rightarrow 6^1$. Ceci semblerait confirmer l'efficacité du mode 6 dans les processus de prédissociation.

C O N C L U S I O N

L'objectif de ce travail a été d'étudier le mécanisme de prédissociation vibrationnelle dans un complexe de van der Waals formé d'une molécule polyatomique (dans notre cas la molécule de glyoxal) et d'un atome de gaz rare ou d'une molécule simple (H_2,D_2). Ce système constitue un modèle simplifié pour le processus de prédissociation vibrationnelle, qui est dans ces conditions un cas particulier du phénomène de redistribution de l'énergie vibrationnelle dans les molécules polyatomiques.

L'expérience, réalisée en jet supersonique avec excitation laser, a permis de montrer pour la première fois d'une manière directe la compétition entre différentes voies de fragmentation. En effet, l'énergie initialement déposée sur un mode de vibration du glyoxal complexé peut être soit intégralement transformée en énergie de dissociation du complexe plus énergie cinétique relative des fragments, soit ne l'être que partiellement, le restant de l'énergie servant à exciter vibrationnellement le fragment glyoxal dans des modes de plus basse fréquence. J'ai déterminé les rapports de branchements entre les différentes voies possibles, ainsi que la sélectivité de certaines de ces voies, pour un certain nombre de modes initialement excités des complexes du glyoxal avec Ar, Ne, He, H_2 et D_2.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces études : a) le processus est fortement non statistique : sur le grand nombre de voies de dissociation énergétiquement accessibles, seules certaines sont effectivement empruntées ; b) un effet important de la masse du partenaire du glyoxal a pu être observé sur les rapports de branchement en comparant ceux de H_2 et de D_2 ; c) un comportement du type "indépendance des modes" (comportement "spectateur") a été observé lors de l'excitation d'une combinaison de modes.

Une analyse théorique de ces résultats a été avancée dans cette thèse en exploitant un modèle quantique de la prédissociation vibrationnelle. J'ai effectué au préalable deux travaux théoriques qui étaient nécessaires à cet effet. Le premier concernait le choix de la description diabatique/adiabatique de la dynamique du processus : la première est celle utilisée traditionnellement parce qu'elle permet des calculs plus simples, mais la deuxième semblait a priori plus adéquate. J'ai montré qu'en réalité, sauf pour les systèmes très fortement couplés, le traitement diabatique est tout à fait satisfaisant. C'est donc celui-ci que j'ai utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux. Le deuxième calcul théorique préalable a été celui du calcul des modes normaux du glyoxal, qui n'avait été fait que partiellement auparavant.

Avec ces résultats, j'ai abordé l'interprétation des résultats expérimentaux. Je me suis limitée à une étude

plus particulière des complexes avec H_2, pour lesquels les résultats sont les plus complets. Une grande difficulté dans ce type de calculs théoriques est la connaissance du potentiel intermoléculaire. En l'absence de données précises, j'ai choisi un potentiel simplifié avec des paramètres estimés à partir d'autres travaux, l'objectif de ce travail étant non pas de reproduire à tout prix les résultats expérimentaux par une procédure d'ajustement des constantes d'interaction, mais plutôt d'essayer de comprendre les mécanismes et les effets les plus importants.

Les calculs théoriques rendent bien compte des effets de sélectivité aussi bien que de l'effet isotopique et du comportement "mode spectateur". En effet, la décomposition des modes normaux du glyoxal sur les déplacements cartésiens des atomes montre que certaines voies sont pratiquement découplées des modes initialement excités. En outre, l'effet de masse résulte de la relation entre la vitesse de prédissociation et la longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement relatif des fragments.

L'ensemble de ces résultats et leur interprétation théorique amènent à proposer un certain nombre d'expériences à réaliser dans le futur : l'effet isotopique sur d'autres bandes par exemple ; la comparaison des vitesses de prédissociation dans l'état fondamental (expérience possible par excitation infrarouge) et dans l'état excité, qui permettraient de mieux comprendre ce processus fondamental ; la détermination de la géométrie du complexe (ou des complexes

dans le cas de sites équivalents) par spectroscopie à haute résolution visible ou infra-rouge, qui est d'une grande importance pour pouvoir modéliser encore mieux la dynamique du système ; finalement, l'effet des rotations reste dans ce domaine une question encore ouverte tant du point de vue expérimental que théorique.

Pour conclure, je voudrais souligner que ces expériences ouvrent des possibilités nouvelles pour l'étude des processus dynamiques dans d'autres complexès moléculaires : complexes de transfert de charge et complexes à liaison hydrogène.

Appendice 1

THEORIE DES GROUPES APPLIQUEE A LA MOLECULE DE GLYOXAL

Introduction

Le spectre d'une molécule polyatomique est en général très complexe : heureusement, il se simplifie si la molécule possède une symétrie, du fait de l'apparition de règles de sélection (cf. appendice 2). Ceci explique qu'on s'intéresse aux propriétés de symétrie des polyatomiques.

Ces propriétés ont beaucoup plus d'importance que pour les diatomiques parce qu'il existe de nombreux types différents de symétrie (appelés groupes ponctuels), alors que dans le cas des diatomiques, il n'existe que les variétés homonucléaire et hétéronucléaire .

Eléments de symétrie et opérations de symétrie

Définition : par "symétrie d'une molécule", on entend celle de sa configuration nucléaire d'équilibre. Autrement dit, la position et la nature des noyaux déterminent la symétrie de la molécule.

Eléments, opérations de symétrie d'une molécule : à chaque élément de symétrie (centre, axe ou plan) de la molécule correspond une opération de symétrie, c'est-à-dire une transformation des coordonnées (réflexion ou rotation) qui change la configuration nucléaire initiale en une autre configuration qu'on ne peut en aucun point distinguer de la première.

Par exemple, la molécule de glyoxal possède un centre de symétrie (I) situé au milieu de la liaison Carbone-Carbone: cela signifie que si on effectue l'inversion par rapport à ce point de tout point de l'espace, un observateur ayant tourné le dos pendant cette opération ne pourrait pas dire si elle a eu lieu ou non.

Par contre, pour le glyoxal monodeutéré par exemple, le point I n'est plus centre de symétrie : on peut distinguer la configuration finale de la configuration initiale.

Nous allons maintenant examiner quels sont les éléments de symétrie possibles.

Les éléments de symétrie :

* un plan de symétrie, dénoté habituellement σ . Le glyoxal possède un tel plan qui est le plan de la molécule. L'opération associée est la réflexion par rapport au plan, appelée σ.

* un centre de symétrie désigné par i.

Nous avons vu que la molécule de glyoxal possède un tel centre,

situé au milieu de la liaison Carbone-Carbone. L'opération associée, appeléeielle aussi, est l'inversion par rapport à ce point.

Pour l'isomère cis du glyoxal (fig. 7), il n'existe plus de centre de symétrie.

* un axe de symétrie d'ordre n, appelé C_n où n = 1,2,3... En effectuant l'opération correspondante (appelée C_n^1), qui est la rotation autour de l'axe C_n d'un angle de $\frac{2\pi}{n}$, on obtient une configuration finale identique à la configuration initiale. Cela reste vrai après une deuxième rotation (C_n^2), et plus généralement après C_n^p. Si p = n, c'est l'opération identité : donc à un axe C_n correspondent n opérations de symétrie C_n^p (en comptant l'identité).

Dans le cas du glyoxal, il existe un axe de symétrie d'ordre 2, qui est l'axe passant par i et perpendiculaire au plan de la molécule.

* un axe de rotation inverse d'ordre n désigné par S_n. L'opération correspondante est la composée d'une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe, et d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe (ces deux opérations étant commutatives).

Le glyoxal comporte un tel axe, d'ordre 2, qui est confondu avec l'axe C_2, mais il n'apporte pas d'opération nouvelle puisque $S_2 = i$

$$S_2^2 = E \quad \text{(opération identité)}$$

Nous ne le considèrerons donc pas par la suite.

* l'identité E : c'est un élément de symétrie trivial car toutes les molécules le possèdent. L'opération associée est l'opération identité qui laisse tous les points inchangés.

Nous avons vu sur l'exemple du glyoxal que C_2^2 est identique à E : il en est de même pour σ^2 et i^2. C'est en fait uniquement pour une raison mathématique qu'on introduit cet élément.

Groupes ponctuels de symétrie

En général, comme pour le glyoxal, une molécule possède plusieurs éléments de symétrie parmi ceux énumérés ci-dessus: l'ensemble de toutes les opérations correspondantes est appelé groupe ponctuel de symétrie de la molécule. Ponctuel est mis pour rappeler qu'on considère les transformations qui laissent au moins un point fixe (comme c'est le cas pour l'inversion, mais aussi pour la rotation, où c'est l'axe de rotation qui est fixe, et pour la réflexion, où c'est le plan)

Cet ensemble, muni de la loi de composition des applications, est effectivement un groupe au sens mathématique du terme, dont voici la table de multiplication :

	E	C_2	σ	i
E	E	C_2	σ	i
C_2	C_2	E	i	σ
σ	σ	i	E	C_2
i	i	σ	C_2	E

le résultat de (aob)
est donné sur la ligne de a
dans la colonne de b.

Le groupe du glyoxal est appelé C_{2h}, où C_2 rappelle qu'il possède un axe de rotation d'ordre 2, qu'on représente généralement vertical, et h qu'il possède un plan de symétrie perpendiculaire à C_2 et qu'on représente donc horizontal.

Représentations du groupe C_{2h}

Rappel : fonction paire, fonction impaire : soit la fonction f définie sur $\mathbb{R}$, qui à tout réel x fait correspondre f(x) : trois cas peuvent se présenter :

f(-x) = - f(x) f est impaire

f(-x) = f(x) f est paire

f n'est ni paire, ni impaire, (cas que l'on ne considèrera plus par la suite).

Donc si on applique l'opération de symétrie "inversion par rapport à x = 0" à la coordonnée x, l'effet sur la fonction f est soit de la multiplier par -1 (impaire), soit de la multiplier par + 1 (paire).

Symétrie d'une fonction dans C_{2h} : intéressons-nous maintenant à une fonction F des coordonnées nucléaires du glyoxal $(x_{C_1}, y_{C_1}, z_{C_1}; x_{O_1}, y_{O_1}, z_{O_1}; \ldots; x_{H_2}, y_{H_2}, z_{H_2})$ symbolisée par F(X,Y,Z).

Si cette fonction décrit un état ou une grandeur physique quelconque du glyoxal, elle doit posséder des propriétés de symétrie (l'équivalent de paire ou impaire) par rapport à chacune des trois opérations non triviales du

groupe C_{2h}.

Il devrait théoriquement y avoir $2^3 = 8$ combinaisons possibles des propriétés de symétrie de F par rapport à ces opérations. Mais certaines sont impossibles du fait que l'ensemble forme un groupe : par exemple, si F est impaire pour σ et impaire pour C_2, elle ne peut être aussi impaire pour i parce que $i = \sigma o C_2$ (voir table de multiplication).

Représentations du groupe : La théorie des groupes permet de montrer que parmi ces combinaisons il n'y en a que quatre possibles. On les appelle représentations du groupe. Le coefficient qui multiplie F lorsqu'on effectue l'opération R est le caractère de F pour R, noté $\chi_R(F)$. le tableau (1) p. 184 donne les caractères des quatre représentations du groupe C_{2h}, la colonne de gauche donne le nom de la représentation : par convention, la représentation est appelée A si son caractère pour C_2 est +1 ("paire" pour C_2) et B s'il est -1 ("impaire" pour C_2) ; elle est appelée g (de l'allemand "gerade", droit) si son caractère pour i est +1, et u ("ungerade") s'il est -1.

Symétrie d'un produit de deux fonctions : Supposons qu'une fonction F des coordonnées nucléaires soit de symétrie Bg, et une autre fonction G de symétrie Au : qu'en est-il de leur produit ?

Appliquons la transformation σ des coordonnées : $FG(\sigma(X),\sigma(Y),\sigma(Z)) = F(\sigma(X),\sigma(Y),\sigma(Z))G(\sigma(X),\sigma(Y),\sigma(Z))$ or

F est de symétrie Bg et G de symétrie Au, donc

$$FG(\sigma(X),\sigma(Y),\sigma(Z)) = [-F(X,Y,Z)]\,[-G(X,Y,Z)]$$
$$= FG(X,Y,Z)$$

Le caractère de FG pour σ est donc + 1 : il suffit de multiplier les caractères de F et G par rapport à σ pour l'obtenir.

En faisant de même pour les autres opérations du groupe, on trouve finalement que FG a la symétrie Bu.

La table des symétries des produits est donnée tableau (2) Dans cette table, le carré d'une fonction est toujours Ag.

Application importante

Rappel : Si f est une fonction définie sur $\mathbb{R}$ et impaire, son intégrale sur $\mathbb{R}$ est nulle ; si f est paire, son intégrale sur $\mathbb{R}$ est non forcément nulle.

$$\text{si f impaire, } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 0$$

Autrement dit, dans le groupe de symétrie composé des opérations identité et inversion (appelé Ci), dont les représentations sont données dans le tableau

Ci	E	i
Ag	1	1
Au	1	-1

une fonction de symétrie Ag (fonction paire) a son in-

tégrale sur $\mathbb{R}$ non forcément nulle, une fonction de symétrie Au (fonction impaire) a son intégrale sur $\mathbb{R}$ nulle.

Généralisation à une fonction des coordonnées nucléaires: Supposons qu'on ait à effectuer l'intégrale de la fonction F(X,Y,Z) sur tout l'espace des coordonnées nucléaires (ce qu'on fait quand on calcule un produit scalaire de fonctions d'onde vibrationnelles par exemple):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(X,Y,Z)\, dXdYdZ$$

La généralisation des propriétés décrites dans le paragraphe précédent est alors :

* si F a la symétrie Au, Bg ou Bu, le résultat est zéro
* si F a la symétrie Ag, le résultat est non forcément nul.

Tableau 1

	E	C_2	σ	i
A_g	1	1	1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_g	1	-1	-1	1
B_u	1	-1	1	-1

Représentations du groupe C_2h

Tableau 2

	A_g	A_u	B_g	B_u
A_g	A_g	A_u	B_g	B_u
A_u	A_u	A_g	B_u	B_g
B_g	B_g	B_u	A_g	A_u
B_u	B_u	B_g	A_u	A_g

Table de symétrie des produits

Appendice 2

TRANSITIONS ELECTRONIQUES PERMISES
TRANSITIONS INDUITES PAR EFFET HERZBERG TELLER

Symétrie d'un état électronique :

Un état électronique est décrit par une fonction Ψ des coordonnées électroniques et nucléaires, solution de l'hamiltonien moléculaire. L'approximation adiabatique, qui met à profit le fait que les mouvements électroniques et nucléaires ont des échelles de temps très différentes, permet de résoudre cette équation en deux étapes. La première est la recherche de $\varphi_e(r;R)$, solution de l'hamiltonien He qui décrit le mouvement des électrons pour une position fixe des noyaux :

$$< \varphi_e (r;R) \,|H_e|\, \varphi_e (r;R) > = E_e (R)$$

où $\varphi_e(r;R)$ est une fonction des coordonnées électroniques r qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires R, et $E_e(R)$ représente le potentiel moyen dû aux électrons dans lequel évoluent les noyaux.

La deuxième étape consiste alors à trouver $\varphi_n(R)$ solution du mouvement des noyaux dans ce potentiel

$$< \varphi_n(R) \,|H_n|\, \varphi_n(R) > = E$$

avec $H_n = \frac{P_n^2}{2M} + E_e(R) + V_n(R)$

où $V_n(R)$ est le potentiel de répulsion coulombienne entre les noyaux. La fonction d'onde totale est $\psi(r,R)$, produit des fonctions électroniques φ_e et nucléaires φ_n :

$$\Psi(r,R) = \varphi_e(r;R)\ \varphi_n(R)$$

La configuration nucléaire d'équilibre $R = R_o$ correspond à un minimum de $E_e(R) + V_n(R)$. Celle de la molécule de glyoxal trans a la symétrie du groupe C_{2h} : dans cette configuration, la nature des interactions considérées, qui ne dépend que des distances internucléaires, est de ce fait inchangée par une opération du groupe C_{2h}. Donc H_e^o, hamiltonien décrivant le mouvement des électrons pour $R = R_o$, est "entièrement symétrique" (de symétrie Ag).

De même, l'énergie n'est pas modifiée par une opération de C_{2h} :

$$E_e(R_o) = \langle \varphi_e(r,R_o) | H_e^o | \varphi_e(r,R_o) \rangle$$

$$= \int_{\mathbb{R}} \varphi_e^*(r,R_o)\ H_e^o\ \varphi_e(r,R_o)\,dr,$$

ce qui montre que $\varphi_e(r;R_o)$ doit posséder une symétrie particulière du groupe C_{2h}. Très souvent, comme c'est le cas pour le glyoxal, l'état fondamental d'une molécule est "entièrement symétrique", ici de symétrie Ag.

Transition électronique permise :

Une transition électronique est dite permise, si elle peut se produire lorsque les noyaux sont fixes dans leur position d'équilibre : alors le moment de transition

$$\mathcal{M}_o = \langle \Psi'(r,R) \,|M_e + M_n|\, \Psi(r,R_o) \rangle$$

entre les états électroniques Ψ' et Ψ non nul, M_e et M_n sont respectivement les opérateurs de transition électronique et nucléaire.

Dans notre approximation, où :

$$\psi(r,R) = \varphi_e(r,R)\ \varphi_n(R),$$

$$\mathcal{M} = \int \varphi'^{*}_n(R)\,\varphi_n(R) \int \varphi'^{*}_e(r;R) M_e \varphi_e(r;R)\,dr \ \ dR$$
$$+ \int \varphi'^{*}_n(R) M_n \varphi_n(R) \int \varphi^{*}_e(r;R)\,\varphi_e(r;R)\,dr \ \ dR$$

Les fonctions d'onde des états électroniques étant orthogonales,

$$\int \varphi'^{*}_e(r;R)\ \varphi_e(r;R)\,dr = 0$$

et $$\mathcal{M} = \int \varphi'^{*}_n(R)\,\varphi_n(R) \left[\int \varphi'^{*}_e(r;R) M_e\ \varphi_e(r;R)\,dr \right] dR$$

Pour des noyaux fixes, φ'_e et φ_e ne dépendant pas de R,

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_e \int \varphi'^{*}_n(R)\ \varphi_n(R)\,dR$$

où $$\mathcal{M}_e = \int \varphi'^{*}_e(r;R_o)\ M_e\ \varphi_e(r;R_o)\,dr,$$

la transition ne peut se produire que si $\mathcal{M}_e$, moment électronique, est non nul : ce qui implique, d'après notre discussion précédente* que la fonction $\varphi'_e(r;R_o)M_e\varphi_e(r;R_o)$ soit de symétrie Ag.

Dans le cas du glyoxal, la symétrie de l'état fondamental est Ag, celle du premier état excité A_u : celle du produit $\varphi'\varphi$ est donc (d'après la table de symétrie des produits*) A_u.

$M_e = \vec{E} \sum_i \left(- e \vec{r}_i\right)$ ($\vec{r}_i$ vecteur position du i^{e} électron, $\vec{E}$ champ électrique) a la symétrie de $Z(A_u)$ ou d'une combinaison linéaire de X et Y (tous deux de symétrie B_u).

Pour que $\varphi'_e M_e \varphi_e$ soit Ag, il faut que M_e soit A_u : le moment de transition électronique est alors parallèle à l'axe Z du glyoxal (l'axe perpendiculaire au plan de la molécule).

Transitions vibroniques permises

Dans l'approximation utilisée, le moment de transition

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_e \int \varphi'^{*}_n(R)\, \varphi_n(R)\, dR$$

est non nul si :

$\mathcal{M}_e \neq 0$ c'est à dire la transition électronique est permise

$\cdot \int \varphi'^{*}_n \varphi_n \, dR \neq 0$ ou encore le produit scalaire des fonctions vibrationnelles de l'état fondamental et de l'état excité est non nul : le produit $\varphi'_n\varphi_n$ doit donc avoir la symétrie Ag.

---

* cf. Appendice 1 p. 184

la symétrie de la fonction φ_n dépend de la symétrie des modes normaux, et du quantum auquel ils sont excités dans (cf. App. 3 p. 215). Dans l'approximation des petites oscillations harmoniques,

$$\varphi_n = \chi_{i_1}(Q_1)\ \chi_{i_2}(Q_2) \cdots \chi_{i_{12}}(Q_{12})$$
$$\varphi'_n = \chi'_{i_1}(Q'_1)\ \chi'_{i_2}(Q'_2) \cdots \chi'_{i_{12}}(Q'_{12})$$

la fonction d'onde est produit de douze fonctions χ_{i_k} d'oscillateurs harmoniques indépendants Q_k excités à i_k quantums.

Pour $i_k = 0$, i_k = pair $\Big\}$ $\chi_{ik}(Q_k)$ a la symétrie Ag

pour i_k impair, $\chi_{ik}(Q_k)$ a la symétrie de Q_k

la symétrie de φ_n étant la symétrie du produit de ces fonctions.

Supposons que la transition vibrationnelle qui accompagne la transition électronique porte sur un seul mode Q_k, alors les règles de sélection sont faciles à trouver :

* si Q_k est de symétrie Ag, alors quel que soit i_k, $\chi_{i_k}(Q_k)$ et $\chi'_{i'_k}(Q'_k)$ ont aussi la symétrie Ag, donc la transition est toujours permise.

* si Q_k n'est pas de symétrie Ag, alors $\Delta i_k = \pm 1$ est interdit puisque cela correspond à un des deux quanta pair et l'autre impair, donc le produit $\varphi'_n \varphi_n$ aurait la symétrie de Q_k et non la symétrie Ag.

Mais $\Delta i_k = 0, \pm 2, \ldots$ est permis car pour ces transitions le produit $\varphi'_n \varphi_n$ contient le terme $\chi_{i_k}(Q_k)\chi'_{i_k}(Q'_k)$ où $\chi'_{i_k}(Q'_k)$ et $\chi_{i_k}(Q_k)$ ont la même symétrie : d'après la table de symétrie des produits (App 1,p.184), leur produit est alors Ag.

Pour généraliser au cas où plusieurs modes sont excités, il suffit d'utiliser la table de symétrie des produits.

Exemples : pour le glyoxal,

les modes :	$Q_1, Q_2 Q_3 Q_4$ et Q_5	sont Ag
	Q_6 et Q_7	Au
	Q_8	Bg
	$Q_9 Q_{10} Q_{11}$ et Q_{12}	Bu

Sont permises les transitions suivantes :

$\Delta i_1, \Delta i_2, \ldots, \Delta i_5$ quelconque

$\Delta i_6, \Delta i_7, \ldots, \Delta i_{12} = 0, \pm 2, \pm 4 \ldots$

ou des combinaisons du type : $\Delta i_6 = 1$ et $\Delta i_7 = 1$

Intensité des transitions vibroniques permises

L'intensité d'une transition vibronique est donnée par le facteur Franck Condon :

$$F_{i'_k, i_k} = \chi_{ik}(Q_k)\chi_{i'_k}(Q'_k)\, d_{Q_k}$$

Si les fonctions potentielles des deux états électroniques sont telles que Q_k soit peu différent dans les deux

états, (même valeur du minimum de potentiel et même fréquence) alors $F_{i'_k,i_k} = \delta_{i'_k,i_k}$: parmi les transitions permises, les seules qui aient une intensité appréciable sont celles qui correspondent à $\Delta i_k = 0$.

Pour les vibrations non totalement symétriques, les transitions $\Delta v_k = 0$ sont de loin les plus intenses : en effet, tant que dans les deux états électroniques la molécule appartient au même groupe de symétrie, le minimum de potentiel pour Q_k se trouve à la même valeur $Q_k = 0$. Le facteur Franck Condon pour $\Delta v_k \neq 0$ n'a donc une valeur appréciable que si la fréquence est très différente entre les deux états ; mais même si elle diffère d'un facteur 2, la transition $\Delta v_k = 0$ contient encore 94,4 % de l'intensité.

Le spectre des transitions permises d'une molécule froide comprend donc :

- des progressions ($\Delta v_k = 0,1,2...$) sur les modes totalement symétriques dont le potentiel change beaucoup avec l'état électronique,

- éventuellement des progressions $\Delta v_k = 0,2,4$ ... sur les modes antisymétriques dont la fréquence change fortement entre un état et un autre ,

- les autres modes n'intervenant dans le spectre que sous forme de séquences ($\Delta v_k = 0$) si ν_k est suffisamment petite pour que Q_k soit excité thermiquement.

Dans le cas du Glyoxal, les modes totalement symétriques sont les modes Ag(1,2,3,4 et 5).

Le mode 7 (de symétrie Au), dont la fréquence passe de 127 cm^{-1} dans l'état fondamental à 233 cm^{-1} dans l'état excité ^1Au est visible sous forme de progressions à 2 quanta 7_o^2 , 7_2^2 , 7_4^2 et même 7_6^2 pour le spectre de fluorescence à partir du niveau 7^2.

Les autres modes (à part le mode 8 qui est vivible sous forme de progression à cause de l'effet Herzberg-Teller) ne sont visibles que sous forme de séquence.

Transition interdite (effet Herzberg-Teller)

Nous nous limitons à l'effet du couplage Herzberg-Teller qui domine dans le glyoxal, mais il existe d'autres transitions "interdites" comme celles dues au moment dipolaire magnétique ou quadrupolaire électrique, ou au couplage vibronique non adiabatique.

La variation de la fonction d'onde électronique φ_e avec la position des noyaux - donc avec le mode excité - n'est plus négligée ; mais on reste dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte de couplages cinétiques (appelés vibroniques pour les distinguer du couplage Herzberg-Teller) entre les mouvements électroniques et nucléaires ; alors des composantes interdites du moment de transition électronique peuvent apparaître, accompagnées de transitions vibrationnelles interdites.

Dans le cas du glyoxal, il existe au-dessus du 1er état excité S_1 un 2ème état excité de symétrie B_u. L'interaction Herzberg-Teller due aux modes excités mélange ces états :

$$\tilde{\varphi}_{Au}(Q) = \varphi^{\circ}_{Au} + \alpha(Q) \quad \varphi^{\circ}_{Bu}$$

où $\tilde{\varphi}_{Au}(Q)$ est la fonction d'onde électronique corrigée au 1er ordre de l'état S_1, la pertrubation étant $V(Q,r)-V_o(r)$ où $V_o(r)$ est le potentiel électrons-noyaux pour la configuration nucléaire d'équilibre, $V(Q,r)$ celui qui correspond aux modes Q excités.

φ°_{Au} et φ°_{Bu} sont les fonctions d'onde respectives des états Au et Bu à l'ordre 0, c'est-à-dire quand les noyaux sont considérés fixes, et $\alpha(Q)$ est une fonction des modes excités. Le couplage étant faible, le développement de V sur les modes normaux, donc sur les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre, est arrêté au 1er ordre. Alors

$$\alpha(Q) = \sum_{k=1}^{12} \alpha_k Q_k$$

où $$\alpha_k = \langle \varphi^{\circ}_{Au} \mid \frac{\partial V}{\partial Q_k} \mid \varphi^{\circ}_{Bu} \rangle \frac{1}{E^{o}_{Au} - E^{o}_{Bu}}$$

Pour que α_k soit non nul, il faut que $\varphi^{\circ}_{Au}\left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)\varphi^{\circ}_{Bu}$ soit Ag. Or $\frac{\partial V}{\partial Q_k}$ a la symétrie de Q_k.

La table de symétrie des produits* montre que seul Q_k de symétrie Bg convient. Le glyoxal n'a qu'un mode de symétrie Bg, c'est Q_8.

Donc

$$\tilde{\varphi}_{Au}(Q_8) = \varphi_{Au}(o) + \alpha_8 Q_8 \varphi_{Bu}(o)$$

$$\tilde{\varphi}_{Au}(Q_i) = \varphi^{\circ}_{Au} \qquad i \neq 8$$

Le moment de transition total devient alors (pour un état vibronique Au où Q_8 est excité)

$$= \iint \left(\tilde{\varphi}_{Au}\, \varphi'_n\right)^* Me \left(\varphi_{Ag}\ \varphi_n\right) dr\, dR$$

$$= \iint \left(\varphi_{Au} + \alpha_8 Q_8\, \varphi_{Bu}\right)^* \varphi'^*_n \quad Me\ \varphi_{Ag}\, \varphi_n\, dr\, dR$$

$$= \iint \varphi^*_{Au}\, \varphi'^*_n \cdot Me\ \varphi_{Ag}\, \varphi_n\, dr\, dR + \alpha_8 \iint \varphi^*_{Bu}\, Q_8\, \varphi'^*_n\, Me\ \varphi_{Ag}\, \varphi_n dr\, dR$$

$$= \mathcal{M}_z \int \varphi'_n\ \varphi_n\, dR + \alpha_8 \mathcal{M}_{X,Y} \int \varphi'^*_n\, Q_8\ \varphi_n\, d\,R$$

où $\mathcal{M}_{X,Y} = \int \varphi_{Bu}\, Me\, \varphi_{Ag}\ dr$ (Me est polarisé selon une direction fixe dans le plan X, Y pour que le produit $\varphi_{Bu}\, Me\, \varphi_{Ag}$ soit Ag, X et Y étant Bu, afin que l'intégrale soit non nulle. Le moment de transition vers un état vibronique de Au excité à 1 quantum de Q_8 est donc somme :

- d'un moment "permis", dirigé selon l'axe Z, auquel correspondent les règles de sélection exposées plus haut,
- et d'un moment "interdit", parallèle au plan X Y, auquel correspondent les transitions vibroniques telles que le produit $\varphi'^*_n\, Q_8\, \varphi_n$ soit de symétrie Ag (pour que l'in-

---

* voir p. 184

tégrale $\int \varphi'^{*}_{n}\ Q_8\ \varphi_n\ dR$ soit non nulle). Q_8 étant de symétrie Bg, cela impose que le produit $\varphi'^{*}_{n}\ \varphi_n$ soit Bg(BgxBg = Ag). Si l'état fondamental est sans vibration (φ_n de symétrie Ag) alors φ'^{*}_{n} doit être Bg, donc

$$\begin{cases} \Delta i_8 = \pm 1, \pm 3 \ldots \\ \text{et} \quad \Delta i_1, \Delta i_2 \ldots \Delta i_5 \text{ quelconques} \\ \text{et} \quad \Delta i_6 \ldots \Delta i_{12} = 0, \pm 2 \ldots \end{cases}$$

qui est la combinaison la plus courante.

L'intensité des transitions est déterminée par les mêmes règles que pour les transitions permises : comme la transition $\Delta v_8 = \pm 1$ accompagne automatiquement ces transitions, et que Q_8 est non totalement symétrique, pour la composante interdite du moment électronique les bandes les plus importantes sont celles où seul $\Delta v_8 \neq 0$, les autres étant beaucoup plus faibles.

Appendice 3

CALCUL DES MODES NORMAUX

Introduction

Pour comprendre la sélectivité de la relaxation du glyoxal lors de la prédissociation vibrationnelle du complexe de van der Waals, nous avions besoin, au cours du calcul, de la décomposition des déplacements cartésiens de ses atomes sur les modes normaux dans l'état excité.

Des travaux antérieurs n'existaient que pour les modes normaux dans le plan de l'état fondamental : celui de Bock, George and Trachtman (réf. 51) qui ont calculé les constantes de force ab initio, et celui de C. Cossart-Magos qui a calculé ces modes en ajustant par une méthode de moindre carré les fréquences expérimentales. Nous avons commencé par en faire une étude comparée. Il s'est révélé que certaines constantes négligées par C. Cossart-Magos étaient importantes et que d'autre part, le calcul ab initio ne donnait les fréquences qu'à 10 %. Il nous a donc paru intéressant d'en refaire un ajustement par moindre carré à partir des constantes de force ab initio. Ces résultats seront publiés en collaboration avec C. Cossart-Magos.

Ensuite, ce même travail a été réalisé pour l'état excité. Pour les modes hors du plan, le calcul complet a été nécessaire et les constantes de force ont pu être déterminées sans ajustement parce qu'elles n'étaient que quatre et que six fréquences expérimentales sont connues.

Il ne restait plus alors qu'à relier les modes normaux aux déplacements cartésiens des atomes.

Nous présentons dans ce qui suit une première partie qui résume la description théorique des vibrations des molécules polyatomiques, avec la séparation de la translation, de la rotation et de la vibration dans le repère mobile choisi, la description classique avec l'équation séculaire et la présentation des modes normaux et de toutes les coordonnées utilisées, la description quantique des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde, et enfin les propriétés de symétrie des modes normaux et des fonctions d'onde vibrationnelles. Dans une deuxième partie, nous décrivons le formalisme de Wilson (ref.52) (diagonalisation de la matrice GF), appliqué au glyoxal. Les éléments nécessaires à ce calcul sont présentés en annexe, ainsi que le calcul complet des constantes de force pour les vibrations hors du plan, et le calcul de $\vec{s}_{\tau\alpha}$ pour lequel nous avons trouvé un désaccord dans la littérature. Le résultat final et le dessin des modes sont donnés pages 266 à 268.

Vibration des molécules

Séparation de la rotation et de la vibration : le traitement mathématique de la vibration et de la rotation commence par poser les expressions classiques des énergies cinétique et potentielle en termes de coordonnées des atomes, puis utilise ces expressions pour obtenir l'équation d'onde pour la vibration, la rotation et la translation.

Dans le repère en translation lié au centre de masse de la molécule, cette équation se sépare en deux : une pour la translation, et une pour la rotation et la vibration. Si de plus les axes du nouveau repère sont bien choisis, et à condition de négliger les forces d'inertie qui apparaissent alors, la rotation et la vibration peuvent être traitées indépendamment. L'ensemble des variables décrivant le mouvement se compose donc :

* des trois coordonnées cartésiennes du centre de masse,

* des trois angles d'Euler d'un système de coordonnées cartésiennes dont les axes coïncident avec les axes principaux d'inertie de la molécule,

* et des coordonnées cartésiennes des atomes par rapport au système de coordonnées qui tourne avec la molécule.

Puisqu'une molécule de N atomes possède 3N degrés de liberté, les coordonnées citées ci-dessus ne sont pas in-

dépendantes. Elles sont liées par 6 équations : trois d'entre elles localisent l'origine du repère mobile au centre de masse de la molécule, et trois autres lient le système d'axes de ce repère à la molécule pour qu'ils tournent ensemble.

Avec ce choix, les vibrations sont traitées dans le repère mobile comme si la molécule n'avait ni rotation ni translation, en utilisant les 3N coordonnées cartésiennes et les 6 conditions qui interdisent rotation et translation par rapport au repère mobile. Cela suppose de négliger les forces d'inertie dans ce repère, ce qui est justifié dans notre approximation.

Localisation de l'origine au centre de masse :

si $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ sont les coordonnées de l'atome α dans le repère mobile, et $(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$ leurs valeurs dans la configuration d'équilibre de la molécule, les 3 équations qui placent le centre de masse à l'origine sont :

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha x_\alpha = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha y_\alpha = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha z_\alpha = 0$$

où m_α est la masse de l'atome α.

Ces équations sont également vérifiées par les coordonnées à l'équilibre : donc elles le sont encore par les coordonnées de déplacement des atomes par rapport à leur position d'équi-

libre :

$$\Delta x_\alpha = x_\alpha - a_\alpha$$
$$\Delta y_\alpha = y_\alpha - b_\alpha$$
$$\Delta z_\alpha = z_\alpha - c_\alpha$$

Axes du repère mobile : Pour que les axes du repère mobile tournent avec la molécule, il suffit que les trois composantes du moment angulaire dans ce repère soient nulles :

$$M_x = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \left(y_\alpha \frac{dz_\alpha}{dt} - z_\alpha \frac{dy_\alpha}{dt}\right) = 0$$

$$M_y = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \left(z_\alpha \frac{dx_\alpha}{dt} - x_\alpha \frac{dz_\alpha}{dt}\right) = 0$$

$$M_z = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \left(x_\alpha \frac{dy_\alpha}{dt} - y_\alpha \frac{dx_\alpha}{dt}\right) = 0$$

Pour de petits déplacements, Δx_α, Δy_α et Δz_α sont petits devant $(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$, ce qui permet de remplacer $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ par $(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$ coordonnées de l'atome α dans la configuration d'équilibre. Les trois conditions employées en fait sont (conditions de Eckart)

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (b_\alpha \Delta z_\alpha - c_\alpha \Delta y_\alpha) = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (c_\alpha \Delta x_\alpha - a_\alpha \Delta z_\alpha) = 0$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (a_\alpha \Delta y_\alpha - b_\alpha \Delta x_\alpha) = 0$$

qui si elles sont différentiées par rapport au temps sont

équivalentes à annuler les composantes approximées pour Mx My et Mz puisque $\frac{d\Delta x_\alpha}{dt} = \frac{dx_\alpha}{dt}$.

Énergies cinétique et potentielle classiques de vibration.

Le traitement classique des vibrations de faible amplitude a l'avantage de mieux visualiser la solution.

L'expression de l'énergie cinétique est :

$$2T = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \left[\left(\frac{d\Delta x_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_\alpha}{dt} \right)^2 \right]$$

Il est très pratique d'utiliser les 3N coordonnées cartésiennes pondérées q_1, ... q_{3N} définies par :

$$q_1 = \sqrt{m_1}\Delta x_1 \quad q_2 = \sqrt{m_1}\Delta y_1 \quad q_3 = \sqrt{m_1}\Delta z_1$$

$$q_4 = \sqrt{m_2}\Delta x_2 \quad \ldots$$

Dans ce système de coordonnées,

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^{\,2} \qquad (\cdot \text{ représente la dérivée par rapport au temps})$$

$$2T = \underset{\sim}{\dot{q}}^{+} \underset{\sim}{\dot{q}} \qquad \text{en représentation matricielle}$$

L'énergie potentielle est une fonction des déplacements, donc des q_i. Dans son développement en série :

$$2V = 2V_o + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_o q_i + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_o q_i q_j + \ldots$$

$$= 2V_o + 2 \sum_i f_i \; q_i + \sum_i \sum_j f_{ij} \; q_i q_j$$

le premier terme peut être éliminé en choisissant l'origine des énergies à la configuration d'équilibre.

De plus les f_i sont nuls puisque l'énergie de la configuration d'équilibre est un minimum, et pour les vibrations de faible amplitude, les termes d'ordre plus élevé peuvent être négligés: d'où

$$2V = \sum_i \sum_j f_{ij} \; q_i q_j \qquad (f_{ij} = f_{ji})$$

soit, en représentation matricielle :

$$2V = \underset{\sim}{q}^{+} \; \underset{\approx}{F} \; \underset{\sim}{q}$$

Les équations de Newton du mouvement sont:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \qquad j = 1,2 \ldots 3N \; ,$$

du fait que T n'est fonction que des vitesses et V que des coordonnées.

Par substitution des expressions de T et V, elles deviennent:

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} \; q_i = 0 \qquad j = 1,2 \ldots 3N$$

Une solution possible à ce système d'équations différentielles est :

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda}\, t + \varepsilon)$$

où A, λ et ε sont des constantes liées par :

$$-\lambda A_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} A_i = 0 \qquad j = 1,2, \ldots 3N$$

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \lambda\, \delta_{ij}) A_i = 0$$

δ_{ij} = symbole de Kronecker

$j = 1,2,\ldots,3N$

Ce système n'a de solutions non triviales que pour les valeurs de λ pour lesquelles son déterminant est nul : c'est <u>l'équation séculaire</u> :

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} \cdots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{3N,1} & \cdots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Pour une racine donnée λ_k, l'ensemble des solutions est :

$$q_i = A_{ik} \cos(\sqrt{\lambda_k}\, t + \varepsilon_k) \qquad i = 1,2,3 \ldots N$$

où les A_{ik} sont déterminés à une constante multiplicative près en résolvant le système

$$\sum_i (f_{ij} - \lambda_k\, \delta_{ij}) A_{ik} = 0 \qquad j = 1,2,3 \ldots N$$

Une solution mathématique pratique est de choisir:

$$\ell_{ik} = \frac{A_{ik}}{\sqrt{\sum_i (A_{ik})^2}}$$

Ces amplitudes ℓ_{ik} sont normées dans ce sens que :

$$\sum_i \ell_{ik}^2 = 1$$

La solution du problème physique est alors :

$$A_{ik} = K_k \ell_{ik}$$

où les constantes K_k sont déterminées par les valeurs initiales des $\dot{q}_i$ et des q_i.

Remarque : le déterminant est 3N x 3N : mais il n'a que 3N-6 racines λ_k non nulles, les 6 racines nulles correspondant à la rotation et à la translation de la molécule.

Modes normaux de vibration :

Pour une racine donnée $\lambda_k \neq 0$ du déterminant séculaire, tous les atomes de la molécule vibrent avec la même fréquence et la même phase : c'est un mode normal de vibration. La fréquence correspondante est fréquence fondamentale de la molécule.

La solution la plus générale du mouvement est :

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} \ell_{ik} K_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \varepsilon_k)$$

Coordonnées normales :

Introduisons l'ensemble de coordonnées Q_k $\quad k = 1,2,3 \ldots 3N$ défini par :

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} \ell''_{ki} q_i \qquad k = 1,2, \ldots 3N$$

$$\underset{\sim}{Q} = \underset{\approx}{L''} \underset{\sim}{q}$$

où les coefficients ℓ''_{ki} sont tels que les expressions des énergies potentielle et cinétique en fonction des coordonnées normales soient :

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \qquad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda'_k Q_k^2$$

en représentation matricielle :

$$2T = \underset{\sim}{\dot{Q}}_k^{+} \underset{\sim}{\dot{Q}}_k \qquad 2V = \underset{\sim}{Q}_k^{+} \underset{\approx}{\Lambda'} \underset{\sim}{Q}_k$$

$\underset{\approx}{\Lambda'}$ matrice diagonale dont les éléments sont les λ'_k.

Du fait que :

$$2T = \sum \dot{q}_i^2 = \sum Q_k^2,$$

la transformation qui transforme les q_i en Q_k est orthogonale

$$\underset{\approx}{E} = \underset{\approx}{L''}(\underset{\approx}{L''})^{+}$$

donc $(\underset{\approx}{L''})^{-1} = (\underset{\approx}{L''})^{+}$ $\qquad \delta_{ij} = \sum_k \ell''_{ik}(\ell'')^{+}_{kj} = \sum_k \ell''_{ik}\ell''_{jk}$

$$1 = \sum \ell''^{2}_{ik}$$

Les équations du mouvement pour les Q_k sont :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda'_k Q_k = 0 \qquad k = 1,2,\ldots 3N,$$

dont la solution est :

$$Q_k = K'_k \cos(\sqrt{\lambda'_k}\,t + \varepsilon'_k) \qquad k = 1,2,\ldots 3N$$

L'expression des q_i est alors :

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} (\ell'')^{-1}_{ik} Q_k$$

$$= \sum_{k=1}^{3N} (\ell'')^{-1}_{ik} K'_k \cos(\sqrt{\lambda}'_k t + \varepsilon'_k) \qquad i = 1,2... 3N$$

Cette forme, comparée à la solution générale :

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} \ell_{ik} K_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \varepsilon_k)$$

montre que

$$\lambda'_k = \lambda_k \qquad \text{et} \qquad (\ell'')^{-1}_{ik} = \ell_{ik}$$

$$(\underset{\approx}{L''})^{-1} = \underset{\approx}{L}$$

Comme $(\underset{\approx}{L''})^{-1} = (\underset{\approx}{L''})^{+}$, $\underset{\approx}{L''} = L^{+}$ et

$$\underset{\sim}{Q} = \underset{\approx}{L}^{+} \underset{\sim}{q} \qquad \text{ou encore} \qquad Q_k = \sum_{i=1}^{3N} \ell_{ik} q_i$$

Coordonnées cartésiennes et internes : Les coordonnées cartésiennes pondérées q_i sont pratiques par la forme simple qu'elles donnent à l'énergie cinétique, et parce que la transformation qui les lie aux coordonnées normales est orthogonale. Mais pour les applications, d'autres coordonnées sont plus utilisées :

* les coordonnées cartésiennes : ξ_1, $\xi_2 \cdots \xi_{3N}$ représentent Δx_1, Δy_1, Δz_1, $\Delta x_2, \ldots, \Delta z_N$, et m_i la masse de l'atome auquel se rapporte ξ_i. C'est la décomposition de ces coordonnées sur les modes normaux que nous voulons pour connaître l'influence du déplacement d'un atome sur l'état vibrationnel de la molécule.

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\xi}_i^2 \qquad 2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f'_{ij} \xi_i \xi_j$$

* les coordonnées internes : dans ce système, les six conditions de non-translation et non-rotation sont introduites au départ pour éliminer 6 coordonnées (au lieu de les appliquer après la résolution de l'équation séculaire en annulant 6 des coordonnées normales).

Les 3N-6 coordonnées restantes S_1, $S_2 \ldots S_{3N-6}$ sont appelées coordonnées internes parce qu'elles décrivent la configuration de la molécule abstraction faite de sa position globale dans l'espace. Elles ont l'avantage de donner un sens physique direct aux constantes de force exprimées dans leur système.

Les vibrations de la molécule en mécanique quantique :

L'équation d'onde pour la vibration du modèle de l'oscillateur harmonique : En mécanique quantique, comme en mécanique classique, la rotation et la vibration de la molécule peuvent être traitées séparément. A ce degré

d'approximation, la fonction d'onde totale ψ qui décrit les mouvements des atomes peut se mettre sous la forme d'un produit de la fonction d'onde vibrationnelle φ_v et de la fonction d'onde rotationnelle ψ_r :

$$\psi = \varphi_v \, \psi_r$$

La fonction d'onde vibrationnelle est une fonction des coordonnées internes (en général on utilise les coordonnées normales), solution de l'équation d'onde pour la vibration.

Nous avons vu qu'en mécanique classique, les énergies cinétique et potentielle sont :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \, Q_k^2$$

L'équation d'onde est donc :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \varphi_v}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \, Q_k^2 \, \varphi_v = W_v \, \varphi_v$$

où W_v est l'énergie vibrationnelle.

L'intérêt d'utiliser les coordonnées normales est que l'équation se sépare en 3N-6 équations, une pour chacune de ces coordonnées. En effet, avec :

$$W_v = W(1) + W(2) + \ldots + W(3N-6)$$

et

$$\varphi_v = \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \cdots \chi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6})$$

l'équation d'onde est satisfaite si les fonctions $\chi_{v_k}(Q_k)$ et les énergies W(k) vérifient :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\partial^2\chi_{v_k}(Q_k)}{\partial Q_k^2}+\frac{1}{2}\lambda_k Q_k^2\chi_{v_k}(Q_k)=W(k)\chi_{v_k}(Q_k)$$

$$k = 1,2 \ldots 3N-6$$

qui est l'équation d'onde bien connue de l'oscillateur harmonique linéaire.

La solution du problème vibrationnel est donc le produit des fonctions d'ondes d'oscillateur harmonique $\chi_{v_k}(Q_k)$ pour chacune des coordonnées normales, et l'énergie totale est la somme de celles des 3N-6 oscillateurs.

Description des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique : Il sont donnés par :

$$W_v = (v + \tfrac{1}{2})\ h\nu \qquad v = 0,1,2 \ldots$$

où ν est la fréquence classique du système.

L'énergie vibrationnelle de la molécule composée de 3N-6 oscillateurs de variable Q_k et de fréquence classique ν_k est donc :

$$W = (v_1 + \tfrac{1}{2})\ h\nu_1 + (v_2 + \tfrac{1}{2})\ h\nu_2 + \ldots + (v_{3N-6} + \tfrac{1}{2})\ h\nu_{3N-6}$$

où à chaque oscillateur Q_k est associé un nombre quantique de vibration v_k.

Nomenclature : Le niveau d'énergie vibrationnelle correspondant à v_k quantums de vibration de Q_k est noté :

$^{k}v_k$ dans l'état électronique fondamental ^1Ag

k^{v_k} dans l'état électronique excité ^1Au

Si plusieurs quanta d'oscillateurs différents sont excités, on les écrit à la suite. Par exemple :

$8_1\ 7_2$ correspond à 1 quantum de la vibration 8 } dans l'état
2 -"- -"- 7 } fondamental

et si une vibration k a un quantum $v_k = 0$, on ne la note pas.

Le niveau fondamental sans vibration est noté

O_o dans ^1Ag

O^o dans ^1A_u

Une transition vibronique s'écrit alors naturellement en notant le numéro de la vibration avec en indice en bas à droite son quantum dans l'état électronique fondamental et en haut à droite son quantum dans l'état excité :

8_0^1 signifie $v_8 = 0$ dans $^1Ag \rightarrow v_8 = 1$ dans ^1A_u

ou $v_8 = 1$ dans $^1A_u \rightarrow v_8 = 0$ dans ^1Ag

Nature des fonctions d'onde :

Les solutions de l'équation de l'oscillateur harmonique sont les fonctions d'Hermite :

$$\chi_{v_k}(Q_k) = \eta_{v_k}\, e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q_k^2}\, H_{v_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$$

où η_{v_k} est un facteur de normalisation :

$$\eta_{v_k} = \left[\left(\frac{\gamma_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^{v_k}(v_k!)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma_k = \frac{4\pi^2 \nu_k}{h}$$

et $H_{v_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$ est un polynôme de degré v_k en Q_k, qui est

- pair si v_k est pair
- impair si v_k est impair

Symétrie et vibrations

Vecteurs déplacement : Pour l'étude des vibrations, on s'intéresse à la molécule non plus dans sa configuration d'équilibre, mais déformée ; on peut écrire cette déformation - par l'ensemble des vecteurs déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre - (exemple : élongation des CH, fig. 53)

Effet d'une opération de symétrie : Si on effectue une opération de symétrie, par exemple C_2 , sur la molécule déformée précédente, il en résulte une autre configuration différente mais équivalente à la précédente dans le sens que ce sont les mêmes angles et les mêmes distances interatomiques qui interviennent. (fig. 54 a)

Il est plus pratique de considérer que l'opération de symétrie a échangé seulement le vecteurs déplacement des atomes et laissé fixe le squelette de la molécule (pour ne pas avoir à tenir compte des mouvements d'ensemble de la molécule ou de problèmes d'orientation). (fig.54 b)

Modes normaux : Chaque mode normal est représenté par l'ensemble des vecteurs déplacements qu'il donne aux atomes Exemple ν_1 du glyoxal, fig. 61. p. 266.

La coordonnée normale correspondante doit posséder une des quatre symétries du glyoxal : en effet, l'expression de l'énergie potentielle dans ces coordonnées est :

$$2V = \sum_{k=1}^{12} \lambda_k Q^2_k$$

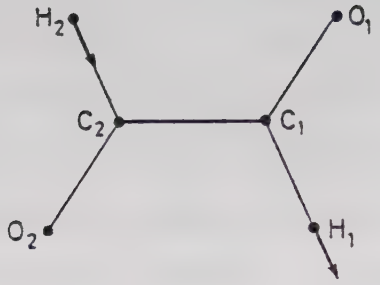


fig 53 : élongation des CH

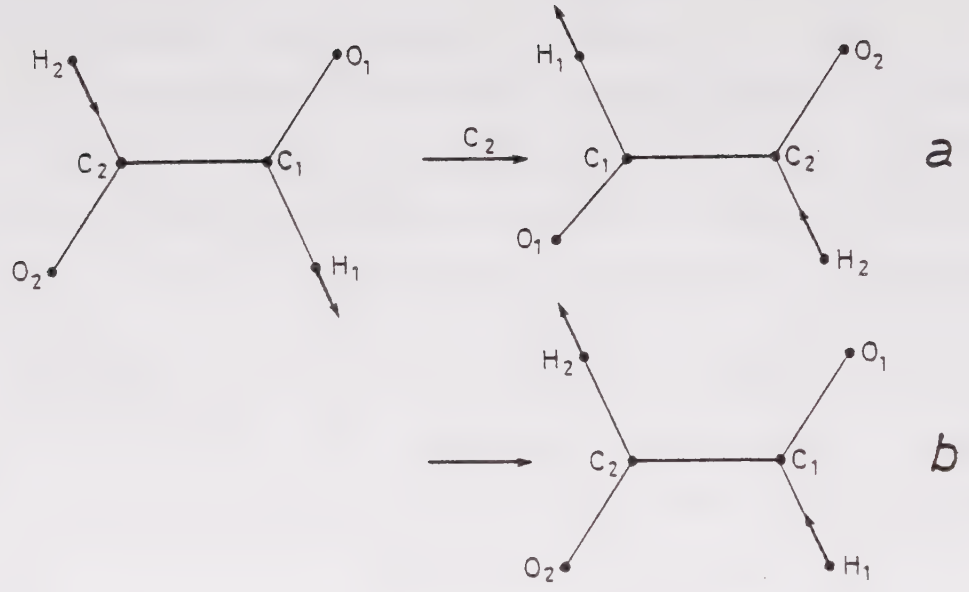


fig 54 : effet de l'opération C_2 sur l'élongation des CH

a = effet global

b : en laissant fixe le squelette de la molécule

Elle ne doit pas changer si on applique une opération de symétrie à la molécule, puisque cela ne change ni les angles, ni les longueurs de liaison.

Donc l'effet d'une opération de C_{2h} sur un mode normal ne peut qu'être de le multiplier par $\pm$ 1. Nous avons vu qu'une fonction possédant des propriétés de symétrie par rapport à chacune des opérations du glyoxal se range obligatoirement dans une des quatre classes de symétrie : Ag, Bu, Bg ou A_u.

Cette propriété nous permet de simplifier l'équation séculaire.

Symétrie des fonctions d'onde vibrationnelle : Nous avons vu que les fonctions d'onde vibrationnelles sont des produits de 12 fonctions de la forme :

$$\chi_{v_k}(Q_k) = \eta_{v_k} e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q^2 k} H_{v_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k) \qquad k=1,2,..12$$

où η_{v_k} est un facteur de normalisation, γ_k une constante et $H_{v_k}(\gamma_k^{1/2}Q_k)$ un polynome de degré v_k en Q_k qui est

- pair si v_k est pair
- impair si v_k est impair.

Les modes normaux Q_k ayant une symétrie du groupe C_{2h}, nous allons voir qu'il en est de même pour les fonctions d'onde,

Quelle que soit la symétrie de Q_k(Ag,Bu,Au ou Bg), Q_k^2 est de symétrie Ag (voir table de symétrie des produits*) donc Q_k^3 a la symétrie de Q_k, etc. : les puissances paires de Q_k ont la symétrie Ag, les puissances impaires la symétrie de Q_k.

---

* Appendice 1 p. 184

La fonction $e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q^2_k}$ est donc de symétrie Ag, le polynôme $v_k(\gamma_k^{1/2} Q_k)$ a la symétrie de Q_k si v_k est impair, et la symétrie Ag si v_k est pair.

Donc $\chi_{v_k}(Q_k)$ est de la symétrie de Q_k si v_k est impair, de symétrie Ag si v_k est pair, et la symétrie de

$$\varphi_v = \prod_{k=1}^{12} \chi_{v_k}(Q_k)$$

peut facilement être déterminée à partir de la table des symétries de produits (App. 1, p. 184)

En particulier, au niveau fondamental (sans vibration) correspond une fonction d'onde de symétrie Ag.

Ces propriétés permettent de prévoir les règles de sélection pour les transitions vibroniques permises et d'expliquer le mécanisme de Herzberg-Teller (cf appendice 2)

Méthode d'étude des vibrations, appliquée au glyoxal

Les coordonnées internes et leur relation aux déplacements atomiques : Nous avons choisi comme coordonnées internes du glyoxal:

$S_1 = \Delta C_1C_2$	changement de la distance interatomique	C_1-C_2
$S_2 = \Delta C_1H_1$	" " "	C_1-H_1
$S_3 = \Delta C_2H_2$	" " "	C_2-H_2
$S_4 = \Delta C_1O_1$	" " "	C_1-O_1
$S_5 = \Delta C_2O_2$	" " "	C_2-O_2

$S_6 = \Delta C_2C_1H_1$ variation de l'angle des liaisons C_2-C_1 et C_1-H_1

$S_7 = \Delta C_1C_2H_2$ " " " C_1-C_2 et C_2-H_2

$S_8 = \Delta O_1C_1H_1$ " " " O_1-C_1 et C_1-H_1

$S_9 = \Delta O_2C_2H_2$ " " " O_2-C_2 et C_2-H_2

$S_{10} = \Delta\widehat{C_1H_1}$ angle de la liaison C_1-H_1 avec le plan de la molécule (nul à l'équilibre)

$S_{11} = \Delta\widehat{C_2H_2}$ angle de la liaison C_2-H_2 avec le plan de la molécule

$S_{12} = \Delta\tau$ angle de torsion entre les plans définis par les atomes O_1, C_1 et C_2 d'une part, O_2, C_2 et C_1 d'autre part ($\tau = 180°$ à l'équilibre)

$O_2 \diagup C_2\text{-}C_1 \diagdown O_1$

Ces coordonnées sont plus agréables pour écrire l'énergie potentielle, car les constantes de force ont alors une signification physique directe.

En revanche l'énergie cinétique s'écrit directement en fonction des coordonnées cartésiennes : il faut donc relier ces deux ensembles de coordonnées.

Soit B la matrice de passage des ξ_i (coordonnées cartésiennes) aux S_t

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti}\ \xi_i \qquad t=1,2,\ldots,3N-6 \qquad \underset{\sim}{S} = \underset{\sim}{\underset{\sim}{B}}\ \underset{\sim}{\xi}$$

Au lieu d'utiliser trois coordonnées cartésiennes

$\xi_{3\alpha-2}$, $\xi_{3\alpha-1}$, $\xi_{3\alpha}$ pour décrire le déplacement d'un atome α, il est pratique d'introduire son vecteur déplacement

$\vec{\rho}_\alpha$ dont les composantes sont $\xi_{3\alpha-2}$, $\xi_{3\alpha-1}$ et $\xi_{3\alpha}$.

En groupant les trois coefficients correspondants $B_{t,3\alpha-2}, B_{t,3\alpha-1}$ et $B_{t,3\alpha}$ dans un vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$, S_t s'écrit alors :

$$S_t = \sum_{\alpha=1}^{N} \vec{s}_{t\alpha} \vec{\rho}_\alpha ,$$

forme qui a l'avantage d'être indépendante du système d'axes choisi.

De plus le vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$ a une signification physique directe, et peut être trouvé par des règles très simples : en supposant que tous les atomes sont à leur position d'équilibre, la direction de $\vec{s}_{t\alpha}$ est celle dans laquelle un déplacement donné de l'atome α produira le plus grand changement de S_t, son module étant égal à l'accroissement de S_t produit par un déplacement unité de α dans cette direction.

exemple : soit S_1 le changement de la distance C_1C_2. La direction la plus efficace pour modifier S_1 est la droite qui passe par C_1 et C_2, les vecteurs correspondants à C_1 et C_2 étant de sens opposé.

Si $\vec{e}_{C_2C_1}$ est le vecteur unitaire dirigé de C_2 vers C_1, C_1 l'atome n°1 et C_2 l'atome n°2,

voir fig 55 $\quad \vec{s}_{1C_1} = \vec{s}_{11} = +\vec{e}_{C_2C_1} \quad \vec{s}_{1C_2} = \vec{s}_{12} = -\vec{e}_{C_2C_1}$

Avec les axes choisis pour le glyoxal*, $\vec{e}_{C_1C_2}$ a pour composantes (1,0,0), $\vec{\rho}_1(\Delta x_{C_1}, \Delta y_{C_1}, \Delta z_{C_1}) \equiv (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$

$\vec{\rho}_2(x_{C_2}, y_{C_2}, z_{C_2}) \equiv (\xi_4, \xi_5, \xi_6)$

---

* fig. 57 p. 238

Donc $S_1 = \vec{s}_{11}\,\vec{\rho}_1 + \vec{s}_{12}\,\vec{\rho}_2$

$= \vec{e}_{C_2C_1}\,\vec{\rho}_1 - \vec{e}_{C_2C_1}\,\vec{\rho}_2$

$S_1 = \xi_1 - \xi_4$

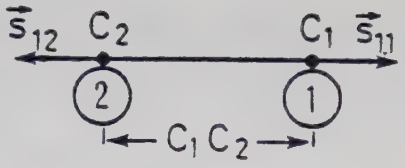


fig 55 : $S_1 = \Delta C_1C_2$

<u>autre exemple</u> : $S_8 = \Delta\, O_1C_1H_1$

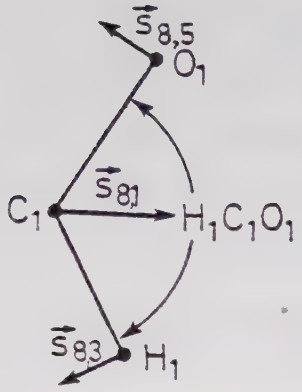


fig 56

$S_8 = \Delta H_1C_1O_1$

alors les vecteurs $\vec{s}_{8\alpha}$ des atomes n°3(H_1) et 5(O_1) des extrémités sont perpendiculaires à leur liaison avec C, et ont pour module $\frac{1}{CO}$ pour O_1 et $\frac{1}{CH}$ pour H_1. (CO et CH étant les longueurs de liaison carbone oxygène et carbone-hydrogène respectivement).

Pour trouver $\vec{s}_{8C_1} = \vec{s}_{81}$, supposons que C_1 est déplacé de $\vec{\rho}_1$: alors en déplaçant l'ensemble de la molécule de $-\vec{\rho}_1$ (ce qui n'a aucun effet sur $O_1C_1H_1$), le déplacement de C_1 est nul, et ceux de O_1 et de H_1 sont $-\vec{\rho}_1$: donc

$$\vec{s}_{8C_1} = \vec{s}_{8H_1} - \vec{s}_{8O_1}$$

$$\vec{s}_{81} = \vec{s}_{83} - \vec{s}_{85}$$

En fonction des vecteurs $\vec{e}_{C_1O_1}$ (-cos CCO, sin CCO, 0) et $\vec{e}_{C_1H_1}$ (-cos CCH, -sin CCH, 0), les vecteurs $\vec{s}_{8\alpha}$ sont :

$$\vec{s}_{83} = \frac{\cos OCH\ \vec{e}_{C_1H_1} - \vec{e}_{C_1O_1}}{CH\ \sin OCH}$$

$$\vec{s}_{85} = \frac{\cos OCH\ \vec{e}_{C_1O_1} - \vec{e}_{C_1H_1}}{CO\ \sin OCH}$$

$$\vec{s}_{81} = \frac{(CH - CO \cos OCH)\ \vec{e}_{C_1H_1} + (CO - CH \cos OCH)\ \vec{e}_{C_1O_1}}{CH\ CO\ \sin OCH}$$

ce qui donne

$$S_8 = \vec{s}_{8C_1}\ \vec{\rho}_{C_1} + \vec{s}_{8H_1}\ \vec{\rho}_{H_1} + \vec{s}_{8O_1}\ \vec{\rho}_{O_1}$$

$$= \vec{s}_{81}\ \vec{\rho}_1 + \vec{s}_{83}\ \vec{\rho}_3 + \vec{s}_{85}\ \vec{\rho}_5$$

et en fonction des coordonnées cartésiennes :

$$S_8 = \left(\frac{\sin CCO}{\overline{C\ O}} + \frac{\sin CCH}{\overline{C\ H}}\right)\xi_1 + \left(\frac{\cos CCO}{\overline{CO}} - \frac{\cos CCH}{C\ H}\right)\xi_2$$

$$- \frac{\sin CCH}{\overline{C\ H}}\ \xi_7 + \frac{\cos CCH}{\overline{C\ H}}\ \xi_8 - \frac{\sin CCO}{\overline{C\ O}}\ \xi_{13} - \frac{\cos CCO}{C\ O}\xi_{14}$$

Les coordonnées internes sont données table p.239 en fonction des $\vec{\rho}_\alpha$ (données des vecteurs $\vec{s}_{t\alpha}$) et en fonction des ξ_i (matrice B), littéralement et numériquement pour les états fondamental et excité ^1A_u du glyoxal.

La géométrie utilisée pour le glyoxal est celle de Kuchitsu et al (réf.316) déterminée par des expériences de diffraction électronique pour l'état fondamental et celle obtenue par Ramsay (réf.36d) lors de l'étude de spectres rotationnels pour l'état excité. Nous avons de plus vérifié que le choix entre les différentes géométries proposées avait peu d'incidence (< 1%) sur la fréquence et sur les

éléments de la matrice finale qui donne les déplacements cartésiens des atomes en fonction des modes normaux (< 5%) pour les éléments qui ne sont pas négligeables).

Pour les modes normaux dans le plan (coordonnées S_1 à S_9), j'ai pu comparer mes éléments B_{ti} de l'état fondamental à ceux de C. Cossart-Magos(réf. 54)

Pour l'angle de torsion (S_{12}), j'ai dû refaire le calcul littéral, les résultats de Wilson (réf. 52a) et de Decius (réf. 52b) différant par un signe. Ce calcul est donné également à la fin du chapitre.

Construction et propriétés de la matrice G : Par la suite, nous utiliserons la matrice G définie par

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i} \qquad t,t' = 1,2,\ldots,3N-6$$

$$(G_{tt'} = G_{t't})$$

où m_i est la masse de l'atome auquel se réfère i, et B_{ti} et $B_{t'i}$ sont les éléments de la matrice B décrite plus haut

$$(S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti}\, \xi_i)$$

Au lieu des B_{ti}, on peut utiliser les $\vec{s}_{t\alpha}$:

$$G_{tt'} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{m_\alpha} \vec{s}_{t\alpha}\, \vec{s}_{t'\alpha}$$

forme qui a l'avantage de ne pas dépendre d'un système d'axes.

Par exemple :

$$G_{11} = \frac{1}{m_1} \vec{s}_{11} \vec{s}_{11} + \frac{1}{m_2} \vec{s}_{12} \vec{s}_{12}$$

$$= \frac{1}{m_c} (|\vec{e}_{C_2C_1}|^2 + |-\vec{e}_{C_2C_1}|^2) = \frac{2}{m_c}$$

$$G_{18} = \frac{1}{m_1} \vec{s}_{11} \vec{s}_{81} + \frac{1}{m_2} \vec{s}_{12} \vec{s}_{82} + \frac{1}{m_3} \vec{s}_{13} \vec{s}_{83} + \frac{1}{m_5} \vec{s}_{15} \vec{s}_{85}$$

$$= \frac{1}{m_1} \vec{s}_{11} \vec{s}_{81} \qquad \text{car } \vec{s}_{13} = \vec{s}_{15} = \vec{0} = \vec{s}_{82}$$

$$= \frac{1}{m_c} \vec{e}_{C_2C_1} \frac{(CH - CO \cos OCH)\vec{e}_{C_1H_1} + (CO - CH \cos x_4)\vec{e}_{C_1O_1}}{CH \; CO \; \sin \; OCH}$$

$$= \frac{1}{m_c} \frac{-\cos CCH \; (CH - CO \cos OCH) - \cos CCO(CO - CH \cos OCH)}{CH \; CO \; \sin \; OCH}$$

$$= \frac{1}{m_c} \frac{CH \; (\cos CCO \cos OCH - \cos CCH) + CO \; (\cos CCH \cos OCH - \cos CCO)}{CH \; CO \sin OCH}$$

$$G_{18} = \frac{1}{m_c} \left(\frac{\sin CCO}{CO} + \frac{\sin CCH}{CH}\right) = G_{81}$$

La plupart des éléments G peuvent être retrouvés à partir de tables*, ce qui nous a permis des vérifications, sauf dans les cas où t, t' = 10,11,12 (seul G (12,12) est calculé par Decius).

Relation entre la matrice G et l'énergie cinétique :
la matrice G dont les éléments sont

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{t_i} B_{t'_i} \qquad t,t' = 1,2,\ldots,3N - 6$$

---

* réf. 52a

donne l'énergie cinétique sous la forme

$$2T = P^{+} G\, P = \dot{S}^{+} (G)^{-1}\, \dot{S}$$

où P est la matrice colonne des moments P_t conjugués des coordonnées internes S_t : $P_t = \dfrac{\partial T}{\partial \dot{S}_t}$

Démonstration : En fonction des coordonnées cartésiennes pondérées,

$$2T = \dot{q}^{+}\dot{q}$$

$= p^{+}p$ si p est la matrice des moments P_t conjugués des q_t $\left(P_t = \dfrac{\partial T}{\partial \dot{q}_t}\right)$

Soit $\underset{\sim}{D}$ la matrice reliant S à q :

$\underset{\sim}{S} = \underset{\sim}{D}\underset{\sim}{q}$ Comme $S_t = \sum_t B_{tj}\, \xi_j$ et que $q_j = \sqrt{m_j}\, \xi_j$, $D_{tj} = \dfrac{1}{\sqrt{m_j}} B_{tj}$

Considérons T comme une fonction des S_t :

$$P_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \sum_t \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j}$$

or $\dfrac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} = P_t$ et $\dfrac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j} = \dfrac{\partial S_t}{\partial q_j} = D_{tj}$

d'où $P_j = \sum_t P_t\, D_{tj}$

$$\underset{\sim}{p}^{+} = \underset{\sim}{P}^{+}\underset{\sim}{D}$$

ou encore $\underset{\sim}{p} = \underset{\sim}{D}^{+}\underset{\sim}{P}$

Comme $2T = \underset{\sim}{p}^{+}\underset{\sim}{p}$

$$2T = \underset{\sim}{P}^{+}(\underset{\sim}{D}\underset{\sim}{D}^{+})\underset{\sim}{P}$$

Or $D_{tj} = B_{tj}\, m_j^{-\frac{1}{2}}$

Donc $(DD^+)_{tt'} = \sum_j D_{tj} (D^+)_{jt'} = \sum_j D_{tj}\, D_{t'j}$

$$= \sum_j \frac{1}{m_j} B_{tj}\, B_{t'j} = G_{tt'}$$

$(\underset{\sim}{D}\underset{\sim}{D}^+) = \underset{\sim}{G}$, ce qui démontre la 1ère forme de T :

$$2T = \underset{\sim}{P}^+ \underset{\sim}{G}\, \underset{\sim}{P}$$

Si $|G| = 0$, G^{-1} existe et en utilisant les équations de Hamilton,

$$\dot{S}_t = \frac{\partial T}{\partial P_t} ,$$

$$2T = \underset{\sim}{P}^+ \underset{\sim}{G}\, \underset{\sim}{P}$$

$$= \sum_k^+ P_k \sum_i G_{ki} P_i$$

$$\frac{2\partial T}{\partial P_t} = \sum_i G_{ti} P_i + \sum_k P_k G_{kt}$$

$$= \sum_i G_{ti} P_i + \sum_k G_{tk} P_k \qquad (G_{tk} = G_{kt})$$

$$= 2(\underset{\sim}{G}\underset{\sim}{P})_t$$

$$\underset{\sim}{S} = \underset{\sim}{G}\, \underset{\sim}{P}$$

qui peut être inversée en

$$\underset{\sim}{P} = (\underset{\sim}{G})^{-1}\, \underset{\sim}{S}$$

alors $2T = \underset{\sim}{S}^+ (\underset{\sim}{G}^{-1})^+ \underset{\sim}{G}\, \underset{\sim}{G}^{-1}\, \underset{\sim}{S}$

$$2T = \underset{\sim}{S}^+ \underset{\sim}{G}^{-1}\, \underset{\sim}{S} \quad \text{car G, donc } G^{-1}, \text{est symétrique}$$

Matrice F : J'ai pris les constantes de force calculées ab initio par Bock et al. (réf.51) pour les coordonnées S_1 à S_9 dans l'état fondamental que j'ai améliorées en utilisant le programme de Cossart-Magos de fitting des fréquences expérimentales du glyoxal, du glyoxal mono-deutéré et du glyoxal dideutéré (réf.40) tableau p. 264-265.

La table p.252 donne ces constantes de force, puis celles obtenues après amélioration.

Pour l'état excité, partant de l'hypothèse que d'après la nature de cet état c'était les constantes de force correspondant aux liaisons CO et CC qui changeaient le plus, nous avons fait le fitting sur ces constantes, en partant des constantes obtenues pour l'état fondamental.

Nous donnons les résultats table p. 254.

Pour les coordonnées hors du plan, j'ai pu directement calculer les constantes, car si on utilise les propriétés de symétrie du glyoxal, ces coordonnées peuvent être traitées séparément des autres. Il reste alors 4 constantes à déterminer en connaissant 6 fréquences (3 pour le glyoxal et 3 pour le glyoxal didentéré). Ce calcul est donné à la fin de ce chapitre.

Traitement matriciel des coordonnées normales :
En terme des matrices colonnes $\underset{\sim}{S}$ et $\dot{\underset{\sim}{S}}$ des coordonnées normales et de leur dérivée par rapport au temps, les expressions des énergies cinétique et potentielle sont :

$$2T = \dot{\underset{\sim}{S}}^{+} \underset{\sim\sim}{G}^{-1} \underset{\sim}{S} \qquad 2V = \underset{\sim}{S}^{+} \underset{\sim\sim}{F} \underset{\sim}{S}$$

où F est la matrice des constantes de force pour les coordonnées internes . Les coordonnées normales de la matrice colonne Q sont reliées aux coordonnées internes S par la transformation L :

$$\underset{\sim}{S} = \underset{\sim\sim}{L}\ \underset{\sim}{Q}$$

L est déterminée par la condition que les expressions de T et de V en fonction des coordonnées normales aient une forme diagonale :

$$2V = \underset{\sim}{Q}^{+}\ \underset{\sim\sim}{L}^{+}\ \underset{\sim\sim}{F}\ \underset{\sim\sim}{L}\ \underset{\sim}{Q} = \underset{\sim}{Q}^{+}\ \underset{\sim\sim}{\Lambda}\ \underset{\sim}{Q}$$

$$2T = \dot{\underset{\sim}{Q}}^{+}\ \underset{\sim\sim}{L}^{+}\ \underset{\sim\sim}{G}^{-1}\ \underset{\sim\sim}{L}\ \dot{\underset{\sim}{Q}} = \dot{\underset{\sim}{Q}}^{+}\ \underset{\sim\sim}{E}\ \dot{\underset{\sim}{Q}}$$

où $\underset{\sim\sim}{\Lambda}$ est la matrice diagonale dont les coefficients sont les $\lambda_k = 4\pi^2\ \nu_k^2$, et $\underset{\sim\sim}{E}$ la matrice unité.

Il vient donc :

$$\underset{\sim}{L}^{+}\ \underset{\sim\sim}{F}\ \underset{\sim}{L} = \underset{\sim}{\Lambda}$$

$$\underset{\sim}{L}^{+}\ \underset{\sim\sim}{G}^{-1}\ \underset{\sim}{L} = \underset{\sim\sim}{E} \quad \text{donc} \quad \underset{\sim\sim}{L}^{+} = \underset{\sim\sim}{L}^{-1}\ \underset{\sim\sim}{G},$$

qu'on reporte dans l'équation du dessus :

$$\underset{\sim\sim}{L}^{-1}\ \underset{\sim\sim}{G}\ \underset{\sim\sim}{F}\ \underset{\sim\sim}{L} = \underset{\sim\sim}{\Lambda}$$

$$\underset{\sim\sim}{G}\ \underset{\sim\sim}{F}\ \underset{\sim\sim}{L} = \underset{\sim\sim}{L}\ \underset{\sim\sim}{\Lambda}$$

Ceci détermine $\underset{\sim\sim}{L}$ comme la matrice des vecteurs propres de $\underset{\sim\sim}{G}\ \underset{\sim\sim}{F}$ donnés en colonnes, à condition de les normaliser.

Normalisation des vecteurs propres de GF :

Les 3N-6 vecteurs propres obtenus par la diagonalisation de GF sont définis à un coefficient de normalisation près : soit A la matrice dont les colonnes sont ces vecteurs propres, et soit η_k le coefficient de normalisation du k^e vecteur propre

$$\eta_k A_{tk} = L_{tk} \qquad k = 1,2, \ldots 3N-6$$

Donc $S_t = \sum_k \eta_k A_{tk} Q_k$

et en fonction des coordonnées internes :

$$2V = \sum_{tt'} F_{tt'} S_t S_{t'}$$

$$= \sum_{tt'} F_{tt'} \sum_k \eta_k A_{tk} Q_k \sum_{k'} \eta_{k'} A_{tk'} Q_{k'}$$

$$= \sum_{tt'} F_{tt'} \sum_k \eta_k^2 A_{tk} A_{t'k} Q_k^2$$

$$= \sum_k \eta_k^2 Q_k^2 \sum_{tt'} F_{tt'} A_{tk} A_{t'k}$$

ce qui détermine le coefficient de normalisation η_k :

$$\lambda_k = \eta_k^2 \sum_{tt'} F_{tt'} A_{tk} A_{t'k}$$

$$\eta_k = \left(\frac{\lambda_k}{\sum_{t,t'} F_{tt'} A_{tk} A_{t'k}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Application de la théorie des groupes à l'analyse des vibrations moléculaires

L'application de la théorie des groupes au problème vibrationnel repose sur le fait que les coordonnées normales et les modes normaux de molécules symétriques ont certaines propriétés de symétrie : ils sont soit symétriques, soit antisymétriques par rapport à une opération donnée du groupe C_{2h}. Ils ont donc une des quatre symétries possibles de ce groupe (cf page 182). Parmi les modes normaux du glyoxal :

5 sont de symétrie A_g 4 sont de symétrie B_u	modes "dans le plan"
2 sont de symétrie A_u 1 est de symétrie B_g	modes "hors plan"

Choix de coordonnées internes de symétrie : L'équation séculaire est simplifiée par le choix de coordonnées internes possédant des propriétés de symétrie adaptées à celles de la molécule, c'est-à-dire qui se transforment par les opérations de C_{2h} comme une représentation du groupe.

On vérifie aisément que les coordonnées :

$$\Sigma_1 = S_1$$
$$\Sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_2 + S_3)$$
$$\Sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_4 + S_5)$$
$$\Sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_6 + S_7)$$
$$\Sigma_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_8 + S_9)$$

sont de symétrie A_g

$$\Sigma_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_2 - S_3)$$

$$\Sigma_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_4 - S_5)$$

$$\Sigma_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_6 - S_7) \qquad \text{sont de symétrie } B_u$$

$$\Sigma_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_8 - S_9)$$

$$\Sigma_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{10} + S_{11})$$

$$\Sigma_{11} = \Delta\tau \qquad \text{sont de symétrie } A_u$$

$$\Sigma_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{10} - S_{11}) \qquad \text{est de symétrie } B_g$$

Factorisation de l'équation séculaire : Les matrices F et G dans ce nouveau système se décomposent en 4 blocs diagonaux correspondant aux 4 types de symétrie des coordonnées, l'ordre de chacune de ces sous-matrices étant le nombre de coordonnées de la symétrie correspondante.

En effet, l'énergie potentielle ne peut pas comporter de termes croisés entre coordonnées de symétrie différentes, par exemple :

$$f_{cc_1} \; S_1 \; S_{12} \qquad \text{où} \quad S_1 = \Delta CC$$

$$S_{12} = \Delta\tau$$

parce que par application de l'opération C_2, ce terme change de signe or l'énergie potentielle de la molécule ne doit pas être modifiée si on échange des atomes identiques entre eux.

Pour la même raison, les constantes de force correspondant à des liaisons identiques sont égales :

$f_{C_1H_1} = f_{C_2H_2} = f_{CH}$ (qui correspond au terme $f_{C_1H_1}\ S_2^{\ 2}$ et $f_{C_2H_2}\ S_3^{\ 2}$ dans l'énergie potentielle)

Alors les termes du type :

$f_{CH}\ S_2^{\ 2} + f_{CH,CH}\ S_2\ S_3 + f_{CH}\ S_3^2$ se groupent de la façon suivante

$(f_{CH} + f_{CH,CH})\ \Sigma_2^2 + (f_{CH} - f_{CH,CH})\ \Sigma_6^2 = F_{CH}^{+}\ \Sigma_2^2 + F_{CH}^{-}\ \Sigma_6^2$

les termes du type

$$2f_{CH,CO}\ (S_2\ S_4 + S_3\ S_5) + 2f^{*}_{CH,CO}\ (S_2\ S_5 + S_3\ S_4)$$

où l'astérisque indique que la constante de force relie des liaisons qui ne sont pas portées par le même atome de carbone, se groupent de la façon suivante :

$(f_{CH\ CO} + f^{*}_{CH\ CO})\ (S_2 + S_3)\ (S_4 + S_5) + (f_{CH\ CO} - f^{*}_{CH\ CO})\ (S_2 - S_3)\ (S_4 - S_5)$

$= 2\ F^{+}_{CH\ CO}\ \Sigma_2\ \Sigma_3 + 2\ F^{-}_{CH\ CO}\ \Sigma_6\ \Sigma_7$

où $F^{+}_{CH\ CO} = f_{CH\ CO} + f^{*}_{CH\ CO}$

$F^{-}_{CH\ CO} = f_{CH\ CO} - f^{*}_{CH\ CO}$

La matrice Φ des constantes de force du glyoxal dans ce système de coordonnées a alors la forme donnée p. 263 , page

La matrice G se factorise de la même manière en une matrice Γ, et le produit GF devient une matrice similaire $\Gamma\Phi$. L'équation séculaire, qui dans ce système de coordonnées revient à la diagonalisation de $\Gamma\Phi$, se simplifie alors

parce qu'elle se ramène à diagonaliser les 4 sous-matrices qui composent ($\Phi\Gamma$).

Passage des coordonnées cartésiennes aux modes normaux : La solution de cette équation séculaire donne les coordonnées de symétrie en fonction des coordonnées normales : soit K la matrice correspondante :

$$\Sigma = K \quad Q$$

Il est facile, connaissant les coordonnées de symétrie en fonction des coordonnées internes, d'effectuer le passage inverse : soit C cette matrice

$$S = C \quad \Sigma$$

Alors le produit C K donne la matrice L définie plus haut :

$$S = L \quad Q = C \quad K \quad Q$$

Le problème est le passage des 12 coordonnées internes aux 18 coordonnées cartésiennes, les coordonnées internes étant connues en fonction des coordonnées cartésiennes.

Il faut se rappeler ici qu'un ensemble de déplacements cartésiens quelconques des atomes se décompose en

- un mouvement de translation suivant X, Y et Z
- un mouvement de rotation autour de X, Y et Z
- un ensemble de vibrations selon les 12 modes

Il suffit donc de rajouter aux 12 coordonnées internes 3 coordonnées représentant la translation et 3 la rotation, pour obtenir une matrice 18 x 18 inversible.

Ces coordonnées sont :

- les coordonnées de déplacement du centre de gravité pour la translation :

$$S_{13} = \sqrt{M}\,\Delta X_G = \sum_{\alpha=1}^{6} \frac{m\alpha}{\sqrt{M}}\,\Delta x_\alpha \quad \text{où M est la masse du glyoxal}$$

$$S_{14} = \sqrt{M}\,\Delta Y_G = \sum_{\alpha=1}^{6} \frac{m\alpha}{\sqrt{M}}\,\Delta y_\alpha$$

$$S_{15} = \sqrt{M}\,\Delta Z_G = \sum_{\alpha=1}^{6} \frac{m\alpha}{\sqrt{M}}\,\Delta z_\alpha$$

- et les moments de rotation calculés à l'ordre O pour la rotation

$$S_{16} = \frac{1}{\sqrt{Ix}} \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha (b_\alpha \Delta z_\alpha - c_\alpha \Delta y_\alpha)$$

$$S_{17} = \frac{1}{\sqrt{Iy}} \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha (c_\alpha \Delta x_\alpha - a_\alpha \Delta z_\alpha)$$

$$S_{18} = \frac{1}{\sqrt{Iz}} \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha (a_\alpha \Delta y_\alpha - b_\alpha \Delta x_\alpha)$$

Les coefficients $\sqrt{M}$, $\sqrt{Ix}$, $\sqrt{Iy}$ et $\sqrt{Iz}$ gardent à l'énergie cinétique une expression simple :

$$2T = \sum_{k=1}^{12} \lambda_k \dot{Q}_k^2 + M(\Delta\dot{X}_G^2 + \Delta\dot{Y}_G^2 + \Delta\dot{Z}_G^2) + \frac{m_x^2}{I_x} + \frac{m_y^2}{I_y} + \frac{m_z^2}{I_z}$$

$$= \sum_{k=1}^{12} \lambda_k \dot{Q}_k^2 + \sum_{k=13}^{18} \dot{S}_k^2$$

(énergie d'un rotateur rigide + énergie vibrationnelle d'une molécule sans rotation + énergie de translation)

Alors la nouvelle matrice de passage des coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes est inversible, et

$$\xi = B^{-1} S$$

La décomposition des coordonnées cartésiennes sur ces modes normaux est finalement donnée par la matrice produit :

$$d = B^{-1} C K$$

Dans ce qui suit, nous donnons, pour l'état fondamental et pour l'état excité :

* géométries utilisées
  - état fondamental
  - état excité
* coordonnées cartésiennes des atomes de glyoxal :
  - leur valeur à l'équilibre $(a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha)$ = 1,6 ; numérotage α
  - coordonnées de déplacement cartésien : ξ_i i = 1,18.
* coordonnées internes S_t en fonction des coordonnées cartésiennes :
  - données des $\vec{s}_{t\alpha}$ $(S_t = \sum_\alpha \vec{s}_{t\alpha}\ \vec{\rho}_\alpha)$ t = 1,12
  - calcul de $\vec{s}_{\tau\alpha} = s_{12\alpha}$ α = 1,6
  - données des B_{ti} $S_t = \Sigma\ B_{ti}\ \xi_i$ t = 1,18
* éléments de la matrice G

$$G_{tt'} = \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \vec{s}_{t\alpha}\ \vec{s}_{t'\alpha}$$

* élements de la matrice F :
  · modes dans le plan
    - ctes ab initio état fondamental
    - ctes obtenues après ajustement état fondamental
    - ctes obtenues après ajustement état excité
  · modes hors du plan :
    - calcul des constantes
    - résultat

* coordonnées internes de symétrie Σ en fonction des coordonnées internes S.

* matrices Γ et Φ

* fréquences obtenues par diagonalisation, fréquences expérimentales

* représentation des modes normaux obtenus

* décomposition des coordonnées cartésiennes sur les modes normaux (matrice produit B^{-1} C K)

Géométries utilisées :

	CC	CH	CO	$\widehat{CCH}$	$\widehat{CCO}$	$\widehat{HCO}$
état fondamental	1.525	1.116	1.207	112.2	121.2	126.6
état excité	1.460	1.115	1.252	114	123.7	122.3

Coordonnées cartésiennes des atomes du glyoxal à l'équilibre :

$a_1 = \bar{x}_{C_1} = \frac{1}{2}\,\overline{CC}$ $\quad \xi_1 = \Delta x_{C_1}$ $\quad a_2 = \bar{x}_{C_2} = -\frac{1}{2}\,\overline{CC}$ $\quad \xi_4 = \Delta x_{C_2}$

$b_1 = \bar{y}_{C_1} = 0$ $\quad \xi_2 = \Delta y_{C_1}$ $\quad b_2 = \bar{y}_{C_2} = 0$ $\quad \xi_5 = \Delta y_{C_2}$

$c_1 = \bar{z}_{C_1} = 0$ $\quad \xi_3 = \Delta z_{C_1}$ $\quad c_2 = z_{C_2} = 0$ $\quad \xi_6 = \Delta \bar{z}_{C_2}$

$a_3 = \bar{x}_{H_1} = \frac{1}{2}\,\overline{CC} - \overline{CH}\cos\widehat{CCH}$ $\quad \xi_7 = \Delta x_{H_1}$

$b_3 = \bar{y}_{H_1} = -\overline{CH}\sin\widehat{CCH}$ $\quad \xi_8 = \Delta y_{H_1}$

$c_3 = \bar{z}_{H_1} = 0$ $\quad \xi_9 = \Delta z_{H_1}$

$a_4 = x_{H_2} = -\frac{1}{2}\,CC + CH\cos\widehat{CCH}$ $\quad \xi_{10} = \Delta x_{H_2}$

$b_4 = y_{H_2} = \overline{CH}\sin\widehat{CCH}$ $\quad \xi_{11} = \Delta y_{H_2}$

$c_4 = z_{H_2} = 0$ $\quad \xi_{12} = \Delta z_{H_2}$

$$a_5 = \bar{x}_{O_1} = \frac{1}{2}\,\overline{CC} - \overline{CO}\cos\widehat{CCO} \qquad \xi_{13} = \Delta x_{O_1}$$

$$b_5 = \bar{y}_{O_1} = \overline{CO}\sin\widehat{CCO} \qquad \xi_{14} = \Delta y_{O_1}$$

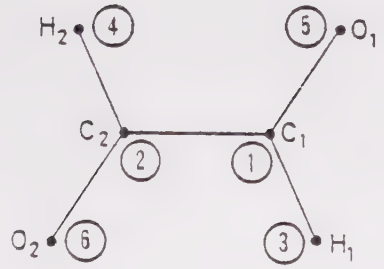
$$c_5 = \bar{z}_{O_1} = 0 \qquad \xi_{15} = \Delta z_{O_1}$$

$$a_6 = \bar{x}_{O_2} = -\frac{1}{2}\,\overline{CC} + \overline{CO}\cos\widehat{CCO} \qquad \xi_{16} = \Delta x_{O_2}$$

$$b_6 = \bar{y}_{O_2} = -\overline{CO}\sin\widehat{CCO} \qquad \xi_{17} = \Delta y_{O_2}$$

$$c_6 = \bar{z}_{O_2} = 0 \qquad \xi_{18} = \Delta z_{O_2}$$

atome		C_1	C_2	H_1	H_2	O_1	O_2
α		1	2	3	4	5	6
état	a	0.762	-0.762	1.184	-1.184	1.387	-1.387
fondamental	b	0.0	0.0	-1.033	1.033	1.032	-1.032
état	a	0.730	-0.730	1.184	-1.184	1.425	-1.425
excité	b	0.0	0.0	-1.019	1.019	1.042	-1.042



α	1	2	3	4	5	6
atome	C_1	C_2	H_1	H_2	O_1	O_2
masse	m_C	m_C	m_H	m_H	m_O	m_O

fig 57 : numérotage
des atomes du glyoxal

Coordonnées internes S_t : t = 1,2, ...,3N-6

• en fonction des $\vec{s}_{t\alpha}$

$$S_t = \sum_{\alpha=1}^{6} \vec{s}_{t\alpha}\,\vec{\rho}_\alpha \qquad \vec{\rho}_\alpha \text{ déplacement de l'atome } \alpha$$

M masse du glyoxal

Seuls les $\vec{s}_{t\alpha}$ non nuls sont donnés.

Les vecteurs $\vec{e}_{\alpha\beta}$ sont des vecteurs unitaires dont la direction est la liaison α-β et dirigés de l'atome α vers l'atome β

$$\vec{e}_{C_2C_1} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \vec{e}_{C_1H_1} = \begin{bmatrix} -\cos CCH \\ -\sin CCH \\ 0 \end{bmatrix} \quad \vec{e}_{C_1O_1} = \begin{bmatrix} -\cos CCO \\ \sin CCO \\ 0 \end{bmatrix} \quad \vec{Z} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\vec{e}_{C_2H_2} = -\vec{e}_{C_1H_1} \qquad \vec{e}_{C_2O_2} = -\vec{e}_{C_1O_1}$$

$S_1 = \Delta CC$: $\vec{s}_{1,1} = \vec{e}_{C_2C_1}$

$\vec{s}_{1,2} = -\vec{e}_{C_2C_1}$

$S_2 = \Delta C_1H_1$: $\vec{s}_{2,1} = -\vec{e}_{C_1H_1}$

$\vec{s}_{2,3} = \vec{e}_{C_1H_1}$

$S_3 = \Delta C_2H_2$: $\vec{s}_{3,2} = -\vec{e}_{C_2H_2}$

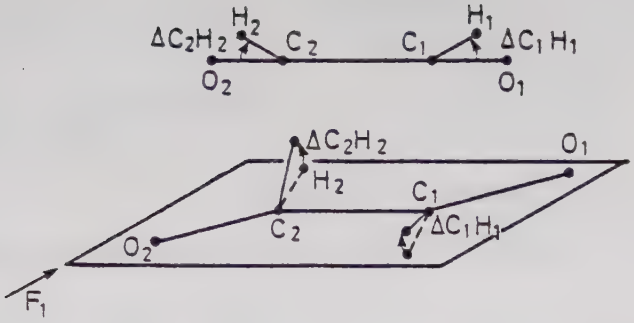
$\vec{s}_{3,4} = \vec{e}_{C_2H_2}$

$S_4 = \Delta C_1O_1$: $\vec{s}_{4,1} = -\vec{e}_{C_1O_1}$

$\vec{s}_{4,5} = \vec{e}_{C_1O_1}$

$S_5 = \Delta C_2O_2$: $\vec{s}_{5,2} = -\vec{e}_{C_2O_2}$

$\vec{s}_{5,6} = \vec{e}_{C_2O_2}$



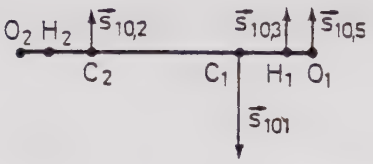


fig 58

$S_{10} = \Delta\ C_1H_1$

avec $\vec{s}_{10,1}$ $\vec{s}_{10,2}$ $\vec{s}_{10,3}$ $\vec{s}_{10,5}$

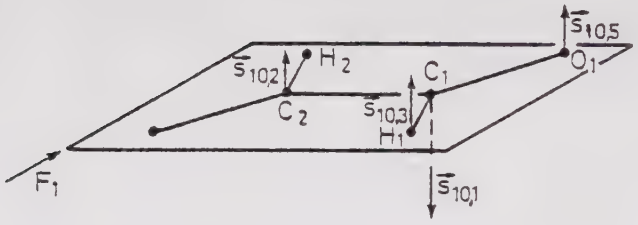
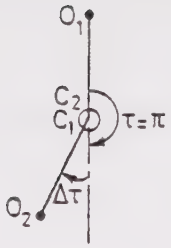
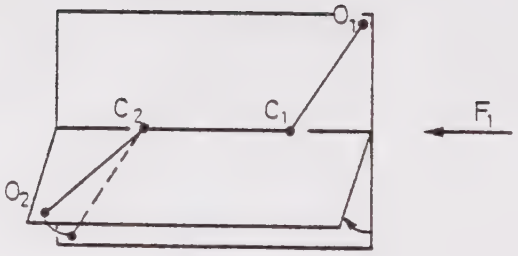


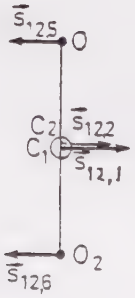
fig 59

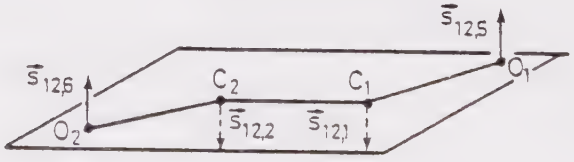
$S_{12} = \Delta\tau$

avec $\vec{s}_{12,1}$ $\vec{s}_{12,2}$ $\vec{s}_{12,5}$ et $\vec{s}_{12,6}$









$S_6 = \Delta C_2C_1H_1$:

$$\vec{s}_{6,1} = \left(\frac{1}{CH} - \frac{1}{CC}\cos CCH\right)\frac{\vec{e}_{C_1C_2}}{\sin CCH} + \left(\frac{1}{CC} - \frac{1}{CH}\cos CCH\right)\frac{\vec{e}_{C_1H_1}}{\sin CCH}$$

$$\vec{s}_{6,2} = \frac{\cos CCH}{CC \sin CCH}\vec{e}_{C_1C_2} - \frac{1}{CC \sin CCH}\vec{e}_{C_1H_1}$$

$$\vec{s}_{6,3} = \frac{\cos CCH}{CH \sin CCH}\vec{e}_{C_1H_1} - \frac{1}{CH \sin CCH}\vec{e}_{C_1C_2}$$

$S_7 = \Delta C_1C_2H_2$:

$$\vec{s}_{7,1} = \frac{\cos CCH}{CC \sin CCH}\vec{e}_{C_2C_1} - \frac{1}{CC \sin CCH}\vec{e}_{C_2H_2}$$

$$\vec{s}_{7,2} = \left(\frac{1}{CH} - \frac{1}{CC}\cos CCH\right)\frac{\vec{e}_{C_2C_1}}{\sin CCH} + \left(\frac{1}{CC} - \frac{\cos CCH}{CH}\right)\frac{\vec{e}_{C_2H_2}}{\sin CCH}$$

$$\vec{s}_{7,4} = \frac{\cos CCH}{CH \sin CCH}\vec{e}_{C_2H_2} - \frac{1}{CH \sin CCH}\vec{e}_{C_2C_1}$$

$S_8 = \Delta O_1C_1H_1$:

$$\vec{s}_{8,1} = \left(\frac{1}{CO} - \frac{\cos HCO}{CH}\right)\frac{\vec{e}_{C_1H_1}}{\sin HCO} + \left(\frac{1}{CH} - \frac{\cos HCO}{CO}\right)\frac{\vec{e}_{C_1O_1}}{\sin HCO}$$

$$\vec{s}_{8,3} = \frac{\cos HCO}{CH \sin HCO}\vec{e}_{C_1H_1} - \frac{1}{CH \sin HCO}\vec{e}_{C_1O_1}$$

$$\vec{s}_{8,5} = \frac{\cos HCO}{CO \sin HCO}\vec{e}_{C_1O_1} - \frac{1}{CO \sin HCO}\vec{e}_{C_1H_1}$$

$S_9 = \Delta O_2C_2H_2$:

$$\vec{s}_{9,2} = \left(\frac{1}{CO} - \frac{\cos HCO}{CH}\right)\frac{\vec{e}_{C_2H_2}}{\sin HCO} + \left(\frac{1}{CH} - \frac{\cos HCO}{CO}\right)\frac{\vec{e}_{C_2O_2}}{\sin HCO}$$

$$\vec{s}_{9,4} = \frac{\cos HCO}{CH \sin HCO}\vec{e}_{C_2H_2} - \frac{1}{CH \sin HCO}\vec{e}_{C_2O_2}$$

$$\vec{s}_{9,6} = \frac{\cos HCO}{CO \sin HCO}\vec{e}_{C_2O_2} - \frac{1}{CO \sin HCO}\vec{e}_{C_2H_2}$$

$S_{10} = \Delta C_1H_1$ (fig 58):

$$\vec{s}_{10,1} = -\left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO}\right)\vec{Z}$$

$$\vec{s}_{10,2} = +\frac{\sin HCO}{CC \sin CCO}\vec{Z}$$

$$\vec{s}_{10,3} = +\frac{1}{CH}\vec{Z}$$

$$\vec{s}_{10,5} = +\frac{\sin CCH}{CO \sin CCO}\vec{Z}$$

$$S_{11} = \Delta C_2H_2 \quad : \vec{s}_{11,1} = + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO} \vec{z}$$

$$\vec{s}_{11,2} = - \left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO} \right) \vec{z}$$

$$\vec{s}_{11,4} = + \frac{1}{CH} \vec{z}$$

$$\vec{s}_{11,6} = + \frac{1}{CO} \frac{\sin HCC}{\sin CCO} \vec{z}$$

$$S_{12} = \Delta\tau \quad : \vec{s}_{12,1} = - \frac{1}{CO \sin CCO} \vec{z}$$

(fig 59)

$$\vec{s}_{12,2} = - \frac{1}{CO \sin CCO} \vec{z}$$

$$\vec{s}_{12,5} = \frac{1}{CO \sin CCO} \vec{z}$$

$$\vec{s}_{12,6} = + \frac{1}{CO \sin CCO} \vec{z}$$

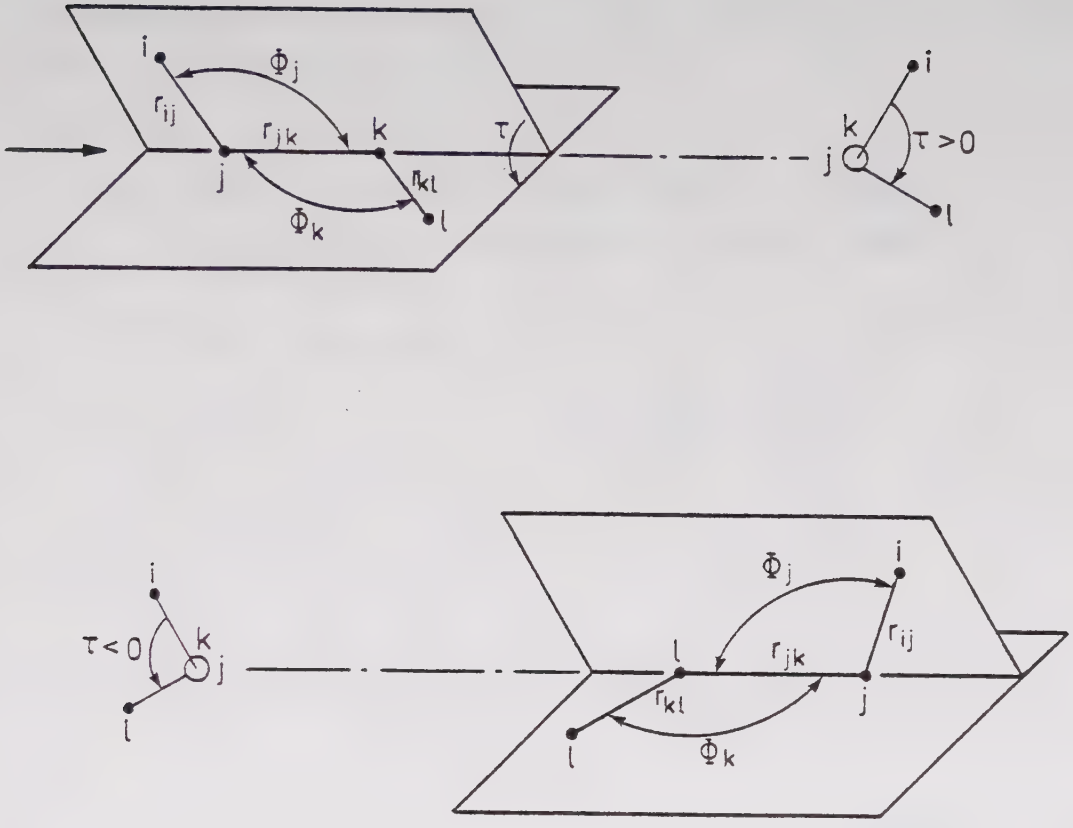


Fig 60
Définition de l'angle de torsion $\tau_{ijk\ell}$

Calcul de $\vec{s}_{\tau_\alpha}$:

L'angle de torsion τ est défini sur la fig. 60
C'est l'angle dièdre entre les plans déterminés par les atomes (i,j,k) d'une part et (j,k,ℓ) d'autre part. Par convention, $-\pi < \tau < +\pi$, et τ est positif si, en regardant les atomes le long de la liaison jk, j étant plus près de l'observateur que k, l'angle de la projection de 2,1 à la projection de 3,4 est tracé dans le sens des aiguilles d'une matrice.
Analytiquement :

$$\begin{cases} \cos\tau = \dfrac{\vec{e}_{ij} \wedge \vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j} \dfrac{\vec{e}_{jk} \wedge \vec{e}_{k\ell}}{\sin\phi_k} \\ \sin\tau = \dfrac{\vec{e}_{ij}, \vec{e}_{jk}, \vec{e}_{k\ell}}{\sin\phi_j \ \sin\phi_k} \end{cases}$$

Pour la variation $\Delta\tau$ de cette coordonnée, Wilson (réf. 52 , p. 61) donne les vecteurs

$$\vec{s}_{\tau i} = -\frac{\vec{e}_{ij} \wedge \vec{e}_{jk}}{r_{ij} \sin^2\phi_j}$$

$$\vec{s}_{\tau j} = \frac{r_{jk} - r_{ij}\cos\phi_j}{r_{jk}\, r_{ij} \sin\phi_j} \frac{\vec{e}_{ij} \wedge \vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j} - \frac{\cos\phi_k}{r_{jk} \sin\phi_k} \frac{\vec{e}_{\ell k} \wedge \vec{e}_{kj}}{\sin\phi_k}$$

$$\vec{s}_{\tau k} = [(i\ell)(jk)]\, \vec{s}_{\tau j}$$

$$\vec{s}_{\tau \ell} = [(i\ell)(jk)]\, \vec{s}_{\tau i}$$

où les expressions entre parenthèses $[(i\ell)(jk)]$ signifie

que pour obtenir $\vec{s}_{\tau k}$ (respectivement $s_{\tau \ell}$), il suffit d'échanger dans l'expression de $\vec{s}_{\tau j}$ (respectivement $\vec{s}_{\tau i}$) les atomes i et ℓ, et aussi les atomes j et k.

Ces vecteurs sont en accord avec ceux donnés par J.C. Decius (J. Chem. Phys. 16, 1025 (1948)) (après avoir développé ses expressions pour pouvoir comparer) à l'exception d'un signe dans $\vec{s}_{\tau j}$:

$$\vec{s}_{\tau j} = \frac{r_{jk} - r_{ij}\cos\phi_j}{r_{jk}\, r_{ij}\sin\phi_j} \frac{\vec{e}_{ij} \Lambda \vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j} + \frac{\cos\phi_k}{r_{jk}\sin\phi_k} \frac{\vec{e}_{\ell k} \Lambda \vec{e}_{kj}}{\sin\phi_k}$$

J'ai alors repris ce calcul pour pouvoir conclure, et les principales étapes en sont présentées dans ce qui suit. Le résultat en est le même que celui de J.C. Decius, que j'ai donc utilisé par la suite.

Différencions l'expression de cos τ :

$$-\sin\tau\,\Delta\tau = \frac{\left(\Delta\vec{e}_{ij} \Lambda \vec{e}_{jk}\right) + \left(\vec{e}_{ij} \Lambda \Delta\vec{e}_{jk}\right)}{\sin\phi_j} \frac{\left(\vec{e}_{kj} \Lambda \vec{e}_{k\ell}\right)}{\sin\phi_k} + \frac{\left(\Delta\vec{e}_{jk} \Lambda \vec{e}_{k\ell}\right) + \left(\vec{e}_{jk} \Lambda \Delta\vec{e}_{k\ell}\right)}{\sin\phi_k} - \cos\tau(\cot g\phi_j \Delta\phi_j + \cot g\phi_k \Delta\phi_k)$$

L'expression de $\Delta\vec{e}_{\alpha\beta}$ obtenue selon les directives de Wilson (réf 52 p 60) est :

$$\Delta\vec{e}_{\alpha\beta} = \frac{\vec{\rho}_\beta - \vec{\rho}_\alpha}{r_{\alpha\beta}} - \vec{e}_{\alpha\beta} \frac{\vec{e}_{\alpha\beta}\left(\vec{\rho}_\beta - \vec{\rho}_\alpha\right)}{r_{\alpha\beta}}$$

et

$$\Delta\phi_j = \left(\frac{\cos\phi_j \vec{e}_{ji} - \vec{e}_{jk}}{r_{ji}\sin\phi_j}\right)\vec{\rho}_i + \left(\frac{\cos\phi_j \vec{e}_{jk} - \vec{e}_{ji}}{r_{jk}\sin\phi_j}\right)\vec{\rho}_k$$

$$+ \left[\frac{(r_{ji} - r_{jk}\cos\phi_j)\vec{e}_{ji} + (r_{jk} - r_{ji}\cos\phi_j)\, e_{jk}}{r_{ji}\, r_{jk}\, \sin\phi_j}\right]\vec{\rho}_j$$

$\Delta\phi_k$ s'obtient à partir de $\Delta\phi_j$ en remplaçant respectivement (i,j,k) par (j,k,ℓ).

La comparaison de l'expression obtenue en reportant $\vec{\Delta e}_{\alpha\beta}$, $\Delta\phi_j$ et $\Delta\phi_k$ dans $\sin\tau\Delta\tau$ avec :

$$\Delta\tau = \vec{s}_{\tau i}\vec{\rho}_i + \vec{s}_{\tau j}\vec{\rho}_j + \vec{s}_{\tau k}\vec{\rho}_k + \vec{s}_{\tau\ell}\vec{\rho}_\ell$$

conduit au système

$$-\sin\tau\left(\vec{s}_{\tau i}\vec{\rho}_i\right) = \left[\left(\frac{\vec{\rho}_i}{r_{ij}} - \frac{(\vec{\rho}_i\,\vec{e}_{ij})}{r_{ij}}\,\vec{e}_{ij}\right)\wedge\frac{\vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j}\right]\frac{\vec{e}_{jk}\wedge\vec{e}_{k\ell}}{\sin\phi_k}$$

$$- \cos\tau\,\mathrm{cotg}\,\phi_j\left(\frac{\cos\phi_j\,\vec{e}_{ji} - \vec{e}_{jk}}{r_{ij}\sin\phi_j}\right)\vec{\rho}_i$$

$$-\sin\tau\left(\vec{s}_{\tau j}\vec{\rho}_j\right) = \left[\left(-\frac{\vec{\rho}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{\rho}_j\,\vec{e}_{ij})}{r_{ij}}\,\vec{e}_{ij}\right)\wedge\frac{\vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j}\right.$$

$$\left. + \frac{\vec{e}_{ij}}{\sin\phi_j}\wedge\left(\frac{\vec{\rho}_j}{r_{jk}} - \frac{\vec{\rho}_j\,\vec{e}_{jk}}{r_{jk}}\,\vec{e}_{jk}\right)\right]\left(\frac{\vec{e}_{jk}\wedge\vec{e}_{\ell}}{\sin\phi_k}\right)$$

$$+ \left(\frac{\vec{e}_{ij}\wedge\vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j}\right)\left[\left(\frac{\vec{\rho}_j}{r_{jk}} - \frac{(\vec{\rho}_j\,\vec{e}_{jk})}{r_{jk}}\,\vec{e}_{jk}\right)\wedge\frac{\vec{e}_{k\ell}}{\sin\phi_k}\right]$$

$$-\cos\tau\left[\mathrm{cotg}\,\phi_j\left(\frac{(r_{ji} - r_{jk}\cos\phi_j)\vec{e}_{ji} + (r_{jk} - r_{ji}\cos\phi_j)\,\vec{e}_{jk}}{r_{ji}\, r_{jk}\, \sin\phi_j}\right)\right.$$

$$\left. - \mathrm{cotg}\,\phi_k\left(\frac{\cos\phi_k\vec{e}_{kj} - \vec{e}_{k\ell}}{r_{kj}\sin\phi_k}\right)\right]\vec{\rho}_j$$

$$- \sin \tau\left(\vec{s}_{\tau k}\vec{\rho}_k\right) = [(i\ell)(jk)]\left(- \sin \tau\left(\vec{s}_{\tau j}\ \vec{\rho}_j\right)\right)$$

$$- \sin \left(\vec{s}_{\tau \ell}\vec{\rho}_\ell\right) = [(i\ell)(jk)]\left(- \sin \tau\left(\vec{s}_{\tau i}\ \vec{\rho}_i\right)\right)$$

Pour développer les 2 premières des équations ci-dessus, les expressions suivantes sont utiles en plus de cos τ et sin τ déjà donnés:

$$\cos \phi_j = \vec{e}_{ji}\ \vec{e}_{jk} = -\vec{e}_{ij}\ \vec{e}_{jk}$$
$$\cos \phi_k = \vec{e}_{kj}\ \vec{e}_{k\ell} = -\vec{e}_{jk}\ \vec{e}_{k\ell}$$

$$\frac{\vec{e}_{jk} \Lambda \vec{e}_{k\ell}}{\sin \phi_k} = \cos \tau \frac{\vec{e}_{ij} \Lambda \vec{e}_{jk}}{\sin \phi_j} + \frac{\sin \tau}{\sin \phi_j}\ \vec{e}_{ij} + \sin \tau \cot g\ \phi_j\ \vec{e}_{jk}$$

Le résultat final étant :

$$s_{\tau i} = - \frac{\vec{e}_{ij} \Lambda \vec{e}_{jk}}{r_{ij} \sin^2 \phi_j}$$

$$s_{\tau j} = \frac{r_{jk} - r_{ij} \cos\phi_j}{r_{jk}\, r_{ij} \sin\phi_j} \frac{\vec{e}_{ij} \Lambda \vec{e}_{jk}}{\sin\phi_j} + \frac{\cos \phi_k}{r_{jk} \sin\phi_k} \frac{\vec{e}_{\ell k} \Lambda \vec{e}_{kj}}{\sin\phi_k}$$

$$\vec{s}_{\tau k} = [(i\ell)(jk)]\ \vec{s}_{\tau j}$$

$$\vec{s}_{\tau \ell} = [(i\ell)(jk)]\ \vec{s}_{\tau i}$$

Pour l'appliquer au glyoxal, $i = O_1 = 5$ $\quad \ell = O_2 = 6$

$j = C_1 = 1$ $\quad k = C_2 = 2$

$\tau = \pi$

• en fonction des coordonnées cartésiennes (matrice B)

$$S_t = \sum_{i=1}^{18} B_{ti}\, \xi_i$$

$$S_1 = \xi_1 - \xi_4$$

$$S_2 = \cos CCH\, \xi_1 + \sin CCH\, \xi_2 - \cos CCH\, \xi_7 - \sin CCH\, \xi_8$$

$$S_3 = \cos CCH\, \xi_4 - \sin CCH\, \xi_5 + \cos CCH\, \xi_{10} + \sin CCH\, \xi_{11}$$

$$S_4 = \cos CCO\, \xi_1 - \sin CCO\, \xi_2 - \cos CCO\, \xi_{13} + \sin CCO\, \xi_{14}$$

$$S_5 = \cos CCO\, \xi_4 + \sin CCO\, \xi_5 + \cos CCO\, \xi_{16} - \sin CCO\, \xi_{17}$$

$$S_6 = -\frac{\sin CCH}{CH}\xi_1 - \left(\frac{1}{CC} - \frac{1}{CH}\cos CCH\right)\xi_2 + \frac{1}{CC}\xi_5 + \frac{\sin CCH}{CH}\xi_7 - \frac{\cos CCH}{CH}\xi_8$$

$$S_7 = -\frac{1}{CC}\xi_2 + \frac{\sin CCH}{CH}\xi_4 + \left(\frac{1}{CC} - \frac{1}{CH}\cos CCH\right)\xi_5 - \frac{\sin CCH}{CH}\xi_{10} + \frac{\cos CCH}{CH}\xi_{11}$$

$$S_8 = \frac{\sin CCO}{CO} + \frac{\sin CCH}{CH}\xi_1 + \frac{\cos CCO}{CO} - \frac{\cos CCH}{CH}\xi_2 - \frac{\sin CCH}{CH}\xi_7 + \frac{\cos CCH}{CH}\xi_8 - \frac{\sin CCO}{CO}\xi_{13} - \frac{\cos CCO}{CO}\xi_{14}$$

$$S_9 = -\left(\frac{\sin CCO}{CO} + \frac{\sin CCH}{CH}\right)\xi_4 + \left(\frac{\cos CCH}{CH} - \frac{\cos CCO}{CO}\right)\xi_5 + \frac{\sin CCH}{CH}\xi_{10} - \frac{\cos CCH}{CH}\xi_{11} + \frac{\sin CCO}{CO}\xi_{16} + \frac{\cos CCO}{CO}\xi_{17}$$

$$S_{10} = -\left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO}\right)\xi_3 + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO}\xi_6 + \frac{1}{CH}\xi_9 + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO}\xi_{15}$$

$$S_{11} = \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO}\xi_3 - \left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC \sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO}\right)\xi_6 + \frac{1}{CH}\xi_{12} + \frac{\sin HCC}{CO \sin CCO}\xi_{18}$$

$$S_{12} = -\frac{1}{CO \sin CCO}\xi_3 - \frac{1}{CO \sin CCO}\xi_6 + \frac{1}{CO \sin CCO}\xi_{15} + \frac{1}{CO \sin CCO}\xi_{18}$$

translation selon X $$S_{13} = \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_1 + \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_4 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_7 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_{10} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{13} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{16}$$

translation selon Y $$S_{14} = \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_2 + \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_5 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_8 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_{11} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{14} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{17}$$

translation selon Z $$S_{15} = \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_3 + \frac{m_C}{\sqrt{M}} \xi_6 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_9 + \frac{m_H}{\sqrt{M}} \xi_{12} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{15} + \frac{m_O}{\sqrt{M}} \xi_{18}$$

rotation autour de X $$S_{16} = \frac{m_H}{\sqrt{I_X}} b_3 \xi_9 + \frac{m_H}{\sqrt{I_X}} b_4 \xi_{12} + \frac{m_O}{\sqrt{I_X}} b_5 \xi_{15} + \frac{m_O}{\sqrt{I_X}} b_6 \xi_{18}$$

rotation autour de Y $$S_{17} = -\frac{m_C}{\sqrt{I_Y}} a_1 \xi_3 - \frac{m_C}{\sqrt{I_Y}} a_2 \xi_6 - \frac{m_H}{\sqrt{I_Y}} a_3 \xi_9 - \frac{m_H}{\sqrt{I_Y}} a_4 \xi_{12} - \frac{m_O}{\sqrt{I_Y}} a_5 \xi_{15} - \frac{m_O}{\sqrt{I_Y}} a_6 \xi_{18}$$

rotation autour de Z $$S_{18} = \frac{m_C}{\sqrt{I_Z}} a_1 \xi_2 + \frac{m_C}{\sqrt{I_Z}} a_2 \xi_5 - \frac{m_H}{\sqrt{I_Z}} b_3 \xi_7 + \frac{m_H}{\sqrt{I_Z}} a_3 \xi_8 - \frac{m_H}{\sqrt{I_Z}} b_4 \xi_{10} + \frac{m_H}{\sqrt{I_Z}} a_4 \xi_{11} - \frac{m_O}{\sqrt{I_Z}} b_5 \xi_{13} + \frac{m_O}{\sqrt{I_Z}} a_5 \xi_{14} - \frac{m_O}{\sqrt{I_Z}} b_6 \xi_{16} + \frac{m_O}{\sqrt{I_Z}} a_6 \xi_{17}$$

avec $I_X = \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha b_\alpha^2$ moment d'inertie par rapport à l'axe X

$I_Y = \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha a_\alpha^2$ " " " " Y

$I_Z = \sum_{\alpha=1}^{6} m_\alpha (a^2{}_\alpha + b_\alpha^2)$ " " " Z

Matrice G pour les coordonnées internes :

Seuls les éléments G(i,j) non nuls et pour lesquels i < j sont donnés (parce-que G est symétrique)

Coordonnées dans le plan :

$$G(1,1) = \frac{2}{m_C}$$

$$G(1,2) = \frac{\cos HCC}{m_C} = G(1,3)$$

$$G(1,4) = \frac{\cos CCO}{m_C} = G(1,5)$$

$$G(1,6) = -\frac{1}{m_C}\,\frac{\sin HCC}{CH} = G(1,7)$$

$$G(1,8) = \frac{1}{m_C}\left(\frac{\sin CCO}{CO} + \frac{\sin HCC}{CH}\right) = G(1,9)$$

$$G(2,2) = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_H} = G(3,3)$$

$$G(2,4) = \frac{\cos HCO}{m_C} = G(3,5)$$

$$G(2,6) = -\frac{1}{m_C}\frac{\sin HCC}{\overline{CO}} = G(3,7)$$

$$G(2,8) = -\frac{1}{m_C}\frac{\sin HCO}{\overline{CO}} = G(3,9)$$

$$G(4,4) = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} = G(5,5)$$

$$G(4,6) = \frac{1}{m_C}\left(\frac{\sin CCO}{CC} + \frac{\sin HCO}{CH}\right) = G(5,7)$$

$$G(4,8) = -\frac{1}{m_C}\frac{\sin HCO}{CH} = G(5,9)$$

$$G(6,6) = \frac{1}{m_C}\left(\frac{2}{(CC)^2} + \frac{1}{CH^2} - \frac{2\cos HCC}{CC\ CH}\right) + \frac{1}{m_C}\frac{1}{(CH)^2} = G(7,7)$$

$$G(6,7) = \frac{2}{m_C}\left(\frac{1}{(CC)^2} - \frac{\cos HCC}{CH\ CC}\right)$$

$$G(6,8) = -\frac{1}{m_H}\frac{1}{(CH)^2} - \frac{1}{m_C}\left[\left(\frac{1}{CH} - \frac{\cos HCC}{CC} - \frac{\cos HCO}{CO}\right)\frac{1}{CH} + \frac{\cos CCO}{CC\ CO}\right] = G(7,9)$$

$$G(6,9) = \frac{1}{m_C}\frac{1}{CC}\left(\frac{\cos HCC}{CH} - \frac{\cos CCO}{CO}\right) = G(7,8)$$

$$G(8,8) = \frac{1}{m_H}\frac{1}{(CH)^2} + \frac{1}{m_O}\frac{1}{(CO)^2} + \frac{1}{m_C}\left(\frac{1}{(CH)^2} + \frac{1}{(CO)^2} - \frac{2\cos HCO}{CH\ CO}\right) = G(9,9)$$

Coordonnées hors du plan :

$$G(10,10) = \frac{1}{m_H}\frac{1}{(CH)^2} + \frac{1}{m_O}\frac{1}{(CO)^2} + \frac{1}{m_C}\left[\frac{1}{(CC)^2} + \left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC\sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO\sin CCO}\right)\right]^2 = G(11,11)$$

$$G(10,11) = -\frac{2}{m_C}\frac{\sin HCO}{CC\sin CCO}\left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCO}{CC\sin CCO} + \frac{\sin HCC}{CO\sin CCO}\right)$$

$$G(10,12) = \frac{1}{m_O}\frac{\sin HCC}{(CO)^2\sin^2 CCO} + \frac{1}{m_C}\frac{1}{CO\sin CCO}\left(\frac{1}{CH} + \frac{\sin HCC}{CO\sin CCO}\right)$$

$$= G(11,12)$$

$$G(12,12) = 2\left(\frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C}\right)\frac{1}{CO^2}\frac{1}{\sin^2 CCO}$$

Matrice F pour les coordonnées internes dans le plan

- constantes de force abinitio : état fondamental

	S_1 C_1C_2	S_2 C_1H_1	S_3 C_2H_2	S_4 C_1O_1	S_5 C_2O_2	S_6 $C_2C_1H_1$	S_7 $C_1C_2H_2$	S_8 $H_1C_1O_1$	S_9 $H_2C_2O_2$
$S_1=C_1C_2$	4,447	0,031	0,031	0,669	0,669	-0,100	-0,100	-0,371	-0,371
$S_2=C_1H_1$		4,760	0,020	0,370	0,113	0,215	0,052	0,118	0,026
$S_3=C_2H_2$			4,760	0,113	0,370	+0,052	0,215	0,026	0,118
$S_4=C_1O_1$				14,531	0,022	0,202	-0,169	-0,224	-0,156
$S_5=C_2O_2$					14,531	-0,169	0,202	-0,156	-0,224
$S_6=C_2C_1H_1$						1,527	0,573	1,171	0,358
$S_7=C_1C_2H_2$							1,527	0,358	1,171
$S_8=H_1C_1O_1$								1,996	0,229
$S_9=H_2C_2O_2$									1,996

- constantes de force ajustées : état fondamental

	S_1 C_1C_2	S_2 C_1H_1	S_3 C_2H_2	S_4 C_1O_1	S_5 C_2O_2	S_6 $C_2C_1H_1$	S_7 $C_1C_2H_2$	S_8 $H_1C_1O_1$	S_9 $H_2C_2O_2$
$S_1=C_1C_2$	3,714	0,031	0,031	0,669	0,669	-0,100	-0,100	-0,371	-0,371
$S_2=C_1H_1$		4,465	0,020	0,370	0,113	0,215	0,052	0,118	0,026
$S_3=C_2H_2$			4,465	0,113	0,370	0,052	0,215	0,026	0,118
$S_4=C_1O_1$				10,398	0,022	0,202	-0,169	-0,224	-0,156
$S_5=C_2O_2$					10,398	-0,169	0,202	-0,156	-0,224
$S_6=C_2C_1H_1$						1,422	0,573	1,171	0,358
$S_7=C_1C_2H_2$							1,422	0,358	1,171
$S_8=H_1C_1O_1$								2,189	0,229
$S_9=H_2C_2O_2$									2,189

- constantes de force ajustées : état excité

	S_1 C_1C_2	S_2 C_1H_1	S_3 C_2H_2	S_4 C_1O_1	S_5 C_2O_2	S_6 $C_2C_1H_1$	S_7 $C_1C_2H_2$	S_8 $H_1C_1O_1$	S_9 $H_2C_2O_2$
$S_1=C_1C_2$	2,722	0,031	0,031	0,669	0,669	-0,100	-0,100	-0,371	-0,371
$S_2=C_1H_1$		4,403	0,020	0,370	0,113	0,215	0,052	0,118	0,026
$S_3=C_2H_2$			4,403	0,113	0,370	0,052	0,215	0,026	0,118
$S_4=C_1O_1$				5,049	0,022	0,202	-0,169	-0,224	-0,156
$S_5=C_2O_2$					5,049	-0,169	0,202	-0,156	-0,224
$S_6=C_2C_1H_1$						1,491	0,573	1,171	0,358
$S_7=C_1C_2H_2$							1,491	0,358	1,171
$S_8=H_1C_1O_1$								2,140	0,229
$S_9=H_2C_2O_2$									2,140

Modes hors du plan : calcul des constantes de force.

Ce calcul est possible parce que les fréquences expérimentales des 3 modes correspondants sont connues pour le glyoxal normal et deutéré, ce qui fait 6 données, alors que les constantes de force (les inconnues) ne sont que 4, si on suppose (ce qui est une bonne approximation) qu'elles ne changent pas du glyoxal au glyoxal deutéré.

Ces constantes sont :

$F(10,10) = F(11,11)$ que nous notons F_{CH}

$F(10,11) =$ F_{CH}

$F(10,12) = F(11,12)$ $F_{CH,\tau}$

$F(12,12)$ F_{τ}

Les éléments correspondants de la matrice G sont notés de façon similaire :

$G(10,10) = G(11,11) = G_{CH}$ (G_{CD} pour le glyoxal deutéré)

$G(10,11) = G_{CH}$ ces trois éléments

$G(10,12) = G(11,12) = G_{CH,\tau}$ sont identiques

$G(12,12) = G_{\tau}$ pour le glyoxal deutéré

En utilisant les coordonnées de symétrie :

$$\Sigma_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{10} + S_{11})$$

$$\Sigma_{11} = S_{12}$$

$$\Sigma_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{10} - S_{11})$$

La matrice F se transforme en une matrice ϕ composée de 4 blocs diagonaux, dont deux se rapportent aux modes hors plan :

$$\begin{bmatrix} \phi(10,10) & \phi(10,11) \\ \phi(11,10) & \phi(11,11) \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \phi_{12,12}$$

où
$$\phi(10,10) = F_{CH} + F^*_{CH} \qquad \text{noté } \phi^+_{CH}$$
$$\phi(10,11) = \sqrt{2}\, F_{CH,\tau} = \phi(11,10) \qquad \phi_{CH,}$$
$$\phi(11,11) = F_\tau \qquad \phi_\tau$$
$$\phi(12,12) = F_{CH} - F^*_{CH} \qquad \phi_{CH}$$

De même la matrice G se transforme en Γ :

$$\begin{bmatrix} \Gamma(10,10) & \Gamma(10,11) \\ \Gamma(11,10 & \Gamma(11,11) \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \Gamma_{12,12}$$

où

$\Gamma(10,10) = G_{CH} + G^*_{CH}$ noté Γ^+_{CH} (Γ^+_{CD} pour le glyoxal deutéré

$\Gamma(10,11) = \sqrt{2}\, G_{CH,\tau} = \Gamma(11,10)$ " $\Gamma_{CH,\tau}$ ces 2 éléments sont identiques pour le glyoxal deutéré

$\Gamma(11,11) = G_\tau$ Γ_τ

$\Gamma(12,12) = G_{CH} - G^*_{CH}$ Γ^-_{CH} (Γ^-_{CD} pour le glyoxal deutéré

L'équation séculaire se décompose alors en 4 équations, dont les deux nous intéressent sont :

$$\phi^-_{CH}\ \Gamma^-_{CH} - {}^8\lambda_H = 0$$

et

$$\begin{vmatrix} \Gamma^+_{CH}\,\phi^+_{CH} + \Gamma_{CH,\tau} - \lambda_H & \Gamma^+_{CH}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_{CH,\tau}\,\phi_\tau \\ \Gamma_{CH,\tau}\,\phi^+_{CH} + \Gamma_\tau\,\phi_{CH,\tau} & \Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\,\phi_\tau - \lambda_H \end{vmatrix} = 0,$$

auxquelles se rajoutent les équations correspondantes pour le glyoxal deutéré, et où ${}^{i}\lambda$ est relié à la fréquence expérimentale ν_i du mode i(i = 6,7,8) par ${}^{i}\lambda = 4\pi^2\nu_i{}^2$, l'indice H ou D indiquant qu'il s'agit du glyoxal ou du glyoxal deutéré respectivement.

La première de ces équations donne deux déterminations de ϕ^-_{CH} :

$$\phi^-_{CH} = \frac{{}^{8}\lambda_H}{\Gamma^-_{CH}} = \frac{{}^{8}\lambda_D}{\Gamma^-_{CD}}$$

Le développement de la deuxième donne une équation du 2nd degré dont sont solutions ${}^{6}\lambda$ et ${}^{7}\lambda$:

$$\lambda_H^2 + b_H \lambda_H + C_H = 0$$
$$\lambda_D^2 + b_D \lambda_D + C_D = 0$$

où $b_H = -(\Gamma^+_{CH}\,\phi^+_{CH} + 2\Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\phi_\tau)$

$b_D = -(\Gamma^+_{CD}\,\phi^+_{CH} + 2\Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\phi_\tau)$

$C_H = (\Gamma^2_{CH,\tau} - \Gamma^+_{CH}\,\Gamma_\tau)(\phi^2_{CH,\tau} - \phi^+_{CH}\,\phi_\tau)$

$C_D = (\Gamma^2_{CH,\tau} - \Gamma^+_{CD}\,\Gamma_\tau)(\phi^2_{CH,\tau} - \phi^+_{CH}\,\phi_\tau)$

Les coefficients b_H, C_H, b_D et C_D sont connues en fonction des sommes et produits des racines :

$${}^{6}\lambda_H\;{}^{7}\lambda_H = -b_H \qquad {}^{6}\lambda_D\;{}^{7}\lambda_D = -b_D$$

$${}^{6}\lambda_H + {}^{7}\lambda_H = C_H \qquad {}^{6}\lambda_D + {}^{7}\lambda_D = C_D$$

Or $b_H - b_D = - (\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}) \phi^+_{CH}$

ϕ^+_{CH} peut être déterminé par la différence $b_H - b_D$:

$$\phi^+_{CH} = - \frac{b_H - b_D}{\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}}$$

Le rapport $\frac{C_H}{C_D}$ permet une vérification de la validité de l'approximation faite en supposant les constantes de force identiques entre l'état fondamental et l'état excité :

$$\frac{C_H}{C_D} = \frac{\Gamma^2_{CH,\tau} - \Gamma^+_{CH}\,\Gamma_\tau}{\Gamma^2_{CH,\tau} - \Gamma^+_{CD}\,\Gamma_\tau}$$

Il reste alors deux équations, et deux inconnues :

$$C_H - C_D = - (\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}) \Gamma_\tau \left(\phi^2_{CH,\tau} + \frac{b_H - b_D}{\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}} \phi_\tau\right)$$

d'où on tire ϕ_τ en fonction de $\phi^2_{CH,\tau}$:

$$\phi_\tau = - \frac{C_H - C_D}{b_H - b_D} \frac{1}{\Gamma_\tau} - \frac{\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}}{b_H - b_D} \phi^2_{CH,\tau}$$

et $$\frac{b_H}{b_D} = \frac{\Gamma^+_{CH}\,\phi^+_{CH} + 2\Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\,\phi_\tau}{\Gamma^+_{CD}\,\phi^+_{CH} + 2\Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\,\phi_\tau}$$

$$(2\Gamma_{CH,\tau}\,\phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau\phi_\tau)(b_H - b_D) + (b_H\,\Gamma^+_{CD} - b_D\,\Gamma^+_{CH})\,\phi^+_{CH} = 0$$

ce qui, en remplaçant ϕ^+_{CH} par sa valeur, devient :

$$(2\Gamma_{CH,\tau}\ \phi_{CH,\tau} + \Gamma_\tau \phi_\tau)(\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}) - (b_H \Gamma^+_{CD} - b_D \Gamma^+_{CH}) = 0$$

$$\phi_\tau = -\ 2\ \frac{\Gamma_{CH,\tau}}{\Gamma_\tau}\ \phi_{CH,\tau} + \frac{b_H\ \Gamma^+_{CD} - b_D\ \Gamma^+_{CH}}{\Gamma_\tau(\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD})}$$

En égalant les deux valeurs de ϕ_τ, on obtient une équation du 2nd degré en $\phi_{CH,\tau}$:

$$\frac{\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}}{b_H - b_D}\ \phi^2_{CH,\tau} - 2\ \frac{\Gamma_{CH,\tau}}{\Gamma_\tau}\ \phi_{CH,\tau} + \left(\frac{C_H - C_D}{b_h - b_D} + \frac{b_H \Gamma^+_{CD} - b_D \Gamma^+_{CH}}{\Gamma^+_{CH} - \Gamma^+_{CD}}\right)\frac{1}{\Gamma_\tau} = 0$$

qui permet de calculer $\phi_{CH,\tau}$.

Résultats :

fréquences expérimentales

	glyoxal normal			glyoxal deutéré		
fréquences (cm^{-1})	ν_6	ν_7	ν_8	ν_6	ν_7	ν_8
état fondamental	801	127	1048	630	117	909
état excité	718	233	735	585	217	646

constantes de force pour les coordonnées de symétrie :

	état fondamental	état excité
ϕ^{-}_{CH} :	$\frac{^{8}\lambda_{H}}{\Gamma^{-}_{CH}} = 0,402$	$\phi^{-}_{CH} : \frac{^{8}\lambda_{H}}{\Gamma^{-}_{CH}} = 0,189$
	$\frac{^{8}\lambda_{D}}{\Gamma^{-}_{CD}} = 0,402$	$\frac{^{8}\lambda_{D}}{\Gamma^{-}_{CD}} = 0,191$
$\phi'_{CH,\tau}$	$= 0,488$ $\phi'_{\tau} = 1,349$	$\phi'_{CH,\tau} = 0,388$ $\phi'_{\tau} = 1,268$
$\phi''_{CH,}$	$= 0,039$ $\phi''_{CH,\tau} = 0,053$	$\phi''_{CH,\tau} = -0,0005$ $\phi''_{CH,\tau} = 0,144$

l'ensemble de valeurs noté ' parait plus raisonnable.

vérification :

	état fondamental	état excité
$\frac{\Gamma^{2}_{CH,\tau} - \Gamma^{+}_{CH}\ \Gamma_{\tau}}{\Gamma^{2}_{CH,\tau} - \Gamma^{+}_{CD}\ \Gamma_{\tau}} =$	1,925	1,925
$\frac{C_{H}}{C_{D}} = \frac{^{6}\lambda_{H}\ \ ^{7}\lambda_{H}}{^{6}\lambda\ \ ^{7}\lambda} =$	1,905	1,737

constantes de force pour les coordonnées internes :

	état fondamental	état excité
$F_{\widehat{CH}} = \frac{1}{2}(\phi^{+}_{\widehat{CH}} + \phi^{-}_{\widehat{CH}})$	0,383	0,229
$F_{\widehat{CH},CH} = \frac{1}{2}(\phi^{+}_{\widehat{CH}} - \phi^{-}_{\widehat{CH}})$	- 0,019	0,039
$F_{\widehat{CH},\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{\widehat{CH},\tau}$	0,345	0,274
$F_{\tau} = \phi_{\tau}$	1,349	1,268

Coordonnées internes de symétrie :

<u>Symétrie Ag</u> :

$$\Sigma_1 = S_1$$

$$\Sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_2 + S_3)$$

$$\Sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_4 + S_5)$$

$$\Sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_6 + S_7)$$

$$\Sigma_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_8 + S_9)$$

<u>Symétrie Bu</u> :

$$\Sigma_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_2 - S_3)$$

$$\Sigma_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_4 - S_5)$$

$$\Sigma_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_6 - S_7)$$

$$\Sigma_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_8 - S_9)$$

<u>Symétrie Bg</u> : $\Sigma_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{10} - S_{11})$

<u>Symétrie Au</u> : $\Sigma_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{10} + S_{11})$

$$\Sigma_{11} = S_{12}$$

Coordonnées internes en fonction des coordonnées de symétrie :

$$S_1 = \Sigma_1$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_2 + \Sigma_6)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_2 - \Sigma_6)$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_3 + \Sigma_7)$$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_3 - \Sigma_7)$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_4 + \Sigma_8)$$

$$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_4 - \Sigma_8)$$

$$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_5 + \Sigma_9)$$

$$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_5 - \Sigma_9)$$

$$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_{10} + \Sigma_{12})$$

$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_{10} - \Sigma_{12})$$

$$S_{12} = \Sigma_{11}$$

Matrice Φ

La matrice Γ est sur le même modèle, il suffit de remplacer F par G pour l'obtenir

$\sqrt{2}F(1,1)$	$\sqrt{2}F(1,2)$	$\sqrt{2}F(1,4)$	$\sqrt{2}F(1,6)$	$\sqrt{2}F(1,8)$							
$\sqrt{2}F(2,1)$	$F(2,2)$ $+F(2,3)$	$F(2,4)$ $+F(2,5)$	$F(2,6)$ $+F(2,7)$	$F(2,8)$ $+F(2,9)$							
$\sqrt{2}F(4,1)$		$F(4,4)$ $+F(4,5)$	$F(4,6)$ $+F(4,7)$	$F(4,8)$ $+F(4,9)$							
$\sqrt{2}F(6,1)$			$F(6,6)$ $+F(6,7)$	$F(6,8)$ $+F(6,9)$							
$\sqrt{2}F(8,1)$				$F(8,8)$ $+F(8,9)$							
					$F(2,2)$ $-F(2,3)$	$F(2,4)$ $-F(2,5)$	$F(2,6)$ $-F(2,7)$	$F(2,8)$ $-F(2,9)$			
						$F(4,4)$ $-F(4,5)$	$F(4,6)$ $-F(4,7)$	$F(4,8)$ $-F(4,9)$			
							$F(6,6)$ $-F(6,7)$	$F(6,8)$ $-F(6,9)$			
								$F(8,8)$ $-F(8,9)$			
									$F(10,10)$ $+F(10,11)$	$\sqrt{2}F(10,12)$	
										$F(12,12)$	
											$F(10;10)$ $-F(10,11)$

Fréquences obtenues par calcul, fréquences expérimentales :

Glyoxal normal

état fondamental / symétrie	Ag					Au		Bg			Bu	
mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
nature	élong. CH	élong. CO	"rocking" CH	élong. CC	pliage CCO	"wagging" CH	torsion	"wagging" CH	élong. CH	élong. CO	"rocking" CH	pliage CCO
fréquences expérimentales (cm^{-1})	2 843	1 745	1 338	1 065	550.53	801	127	1 048	2 839	1 740	1 312	339
fréquences calculées à partir des c^{tes} abinitio												
fréquences calculées après ajustement	2 839	1 681	1 347	1 106	527	801	124	1 048	2 826	1 734	1 327	344
état excité / mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
fréquence expérimentale	2 809	1 391	1 300[a]	955	509	718	233	735	2 835[a]	1 400[a]	1 300[a]	380
fréquence calculée avec les c^{tes} obtenues pour l'état fondamental												
fréquences calculées après ajustement	2 826	1 596	1 147	876	525	723	217	737	2 824	1 375	948	335

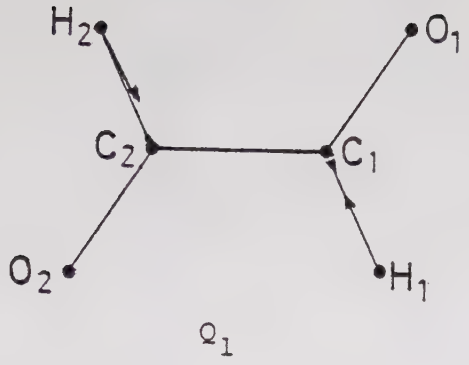
a : fréquences estimées par De Leeuw (réf 53)

Glyoxal dideutéré

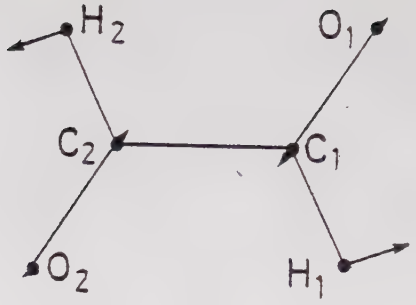
état fondamental — mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
fréquences expérimentales (cm^{-1})	2 138	1 724	1 130	932	537	630	117	909	2 130	1 710	1 010	311
fréquences calculées à partir des c^{tes} de force abinitio												
fréquences calculées après ajustement	2 159	1 719	1 118	999	504	630	113	909	2 151	1 763	972	

état excité — mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
fréquence expérimentale	2 100[a]	1 394	1 100[a]	867	499	585	217	646	2 130[a]	1 400[a]	1 000[a]	350
fréquences calculées avec les c^{tes} obtenues pour l'état fondamental												
fréquences calculées après ajustement	2 122	1 437	1 242	874	509				2 189	1 480	1 120	390

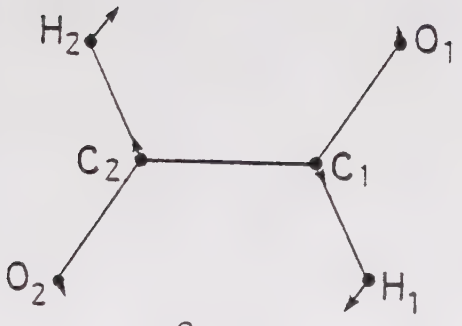
a : fréquences estimées par de Leeuw (réf 53)



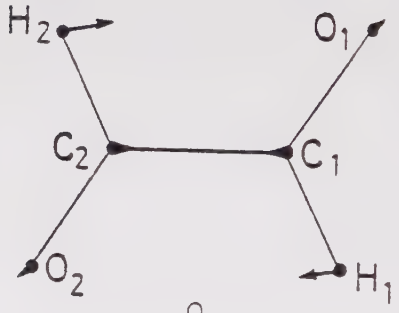
Q_1



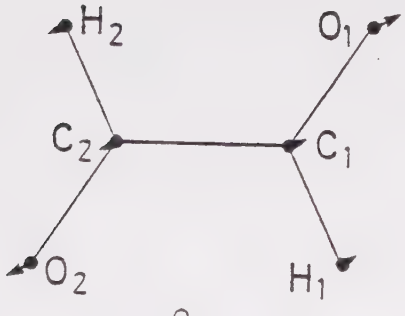
Q_2



Q_3



Q_4



Q_5

fig. 61

Modes normaux du glyoxal ^1Au dans le plan (Symétrie Ag).

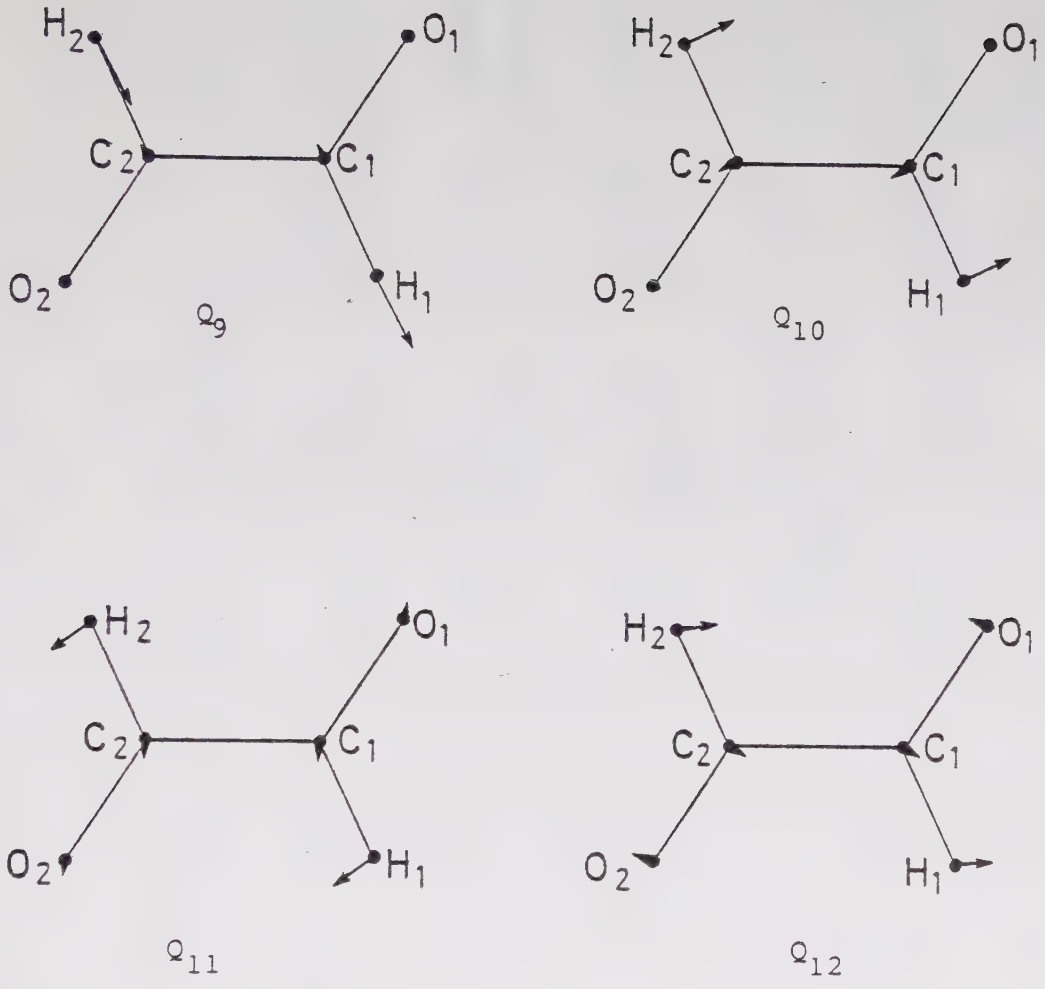
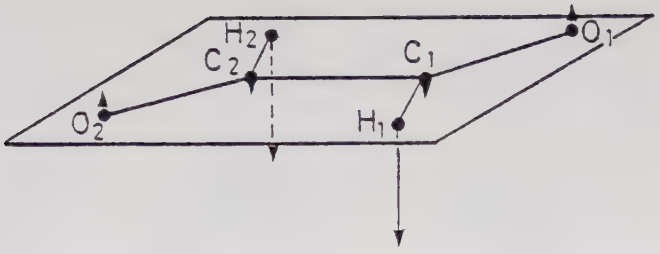
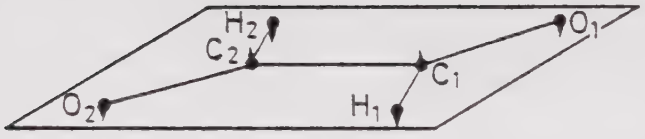


fig. 62 :

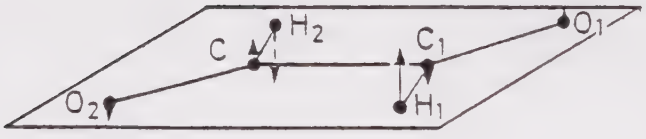
Modes normaux du glyoxal ^1Au dans le plan symétrie Bu



Q_7 (symétrie Au)



Q_6 (symétrie Au)



Q_8 (symétrie Bg)

fig. 63

Modes normaux du glyoxal ^{1}Au hors du plan

Matrice d : passage des coordonnées normales aux coordonnées cartésiennes

T/X = translation parallèle à Ox ; R/X = rotation autour de Ox

	$Q_1(Q_7)$	$Q_5(Q_6)$	$Q_4(Q_8)$	Q_2(T/X)	Q_3(T/Y)	Q_{12}(T/Z)	Q_{10}(R/X)	Q_{11}(R/Y)	Q_9(R/Z)
X_{C_1}	0.29268D-01	0.78340D-01	-0.16084D+00	-0.78915D-01	0.50355D-01	0.10835D+00	-0.10942D+00	-0.79641D-02	-0.24955D-01
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.25410D-16	0.0	0.0	0.0	-0.17347D-17
Y_{C_1}	-0.48150D-01	0.52689D-01	0.16350D-01	-0.94830D-01	-0.15071D+00	-0.68411D-01	-0.71254D-01	-0.10996D+00	0.50481D-01
	0.0	0.0	0.0	-0.29002D-16	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	0.67379D-01
Z_{C_1}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-0.90146D-01	0.90310D-01	-0.14377D+00	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.21321D+00	-0.25772D+00	0.0
X_{C_2}	-0.29268D-01	-0.78340D-01	0.16084D+00	0.78915D-01	-0.50355D-01	0.10835D+00	-0.10942D+00	-0.79641D-02	-0.24955D-01
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.25410D-16	0.0	0.0	0.0	-0.13010D-16
Y_{C_2}	0.48150D-01	-0.52889D-01	-0.16350D-01	0.94830D-01	0.15071D+00	-0.68411D-01	-0.71254D-01	-0.10996D+00	0.50481D-01
	0.0	0.0	0.0	-0.16480D-16	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	-0.67379D-01
Z_{C_2}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-0.90146D-01	0.90310D-01	0.14377D+00	0.0	0.0	0.13126D+00	0.21321D+00	0.25772D+00	0.0
X_{H_1}	-0.29187D+00	0.50227D-01	-0.33491D+00	0.49846D+00	-0.19711D+00	0.31361D+00	0.42657D+00	-0.33851D+00	0.28968D+00
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.92103D-16	0.0	0.0	0.0	0.94017D-01
Y_{H_1}	0.61061D+00	0.41713D-01	-0.47311D-01	0.19768D+00	-0.26115D+00	0.28133D-01	0.18649D+00	-0.26251D+00	-0.61179D+00
	0.0	0.0	0.0	-0.39031D-16	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	0.10924D+00
Z_{H_1}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-0.10558D+01	-0.12590D+00	0.48533D+00	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.87770D+00	-0.85798D+00	0.0
X_{H_2}	0.29187D+00	-0.50227D-01	0.33491D+00	-0.49846D+00	0.19711D+00	0.31361D+00	0.42657D+00	-0.33851D+00	0.28968D+00
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.67307D-16	0.0	0.0	0.0	-0.94017D-01
Y_{H_2}	-0.61061D+00	-0.41713D-01	0.47311D-01	-0.19768D+00	0.26115D+00	0.28133D-01	0.18649D+00	-0.26251D+00	-0.61179D+00
	0.0	0.0	0.0	-0.17347D-16	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	-0.10924D+00
Z_{H_2}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	-0.10558D+01	-0.12590D+00	-0.48533D+00	0.0	0.0	0.13126D+00	0.87770D+00	0.85798D+00	0.0
X_{O_1}	-0.24501D-02	0.13655D+00	0.47802D-01	0.31529D-01	-0.89353D-02	-0.10110D+00	0.55268D-01	0.27305D-01	0.48356D-03
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	0.28265D-16	0.0	0.0	0.0	-0.96140D-01
Y_{O_1}	-0.20808D-02	0.75041D-01	0.46224D-01	0.26734D-01	0.73987D-01	0.49584D-01	0.41738D-01	0.99090D-01	0.64770D-03
	0.0	0.0	0.0	-0.86736D-18	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	0.13150D+00
Z_{O_1}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.13419D+00	-0.59865D-01	0.29901D-01	0.0	0.0	0.13126D+00	0.12795D+00	-0.52861D-01	0.0
X_{O_2}	0.24501D-02	-0.13655D+00	-0.47802D-01	-0.31529D-01	0.89353D-02	-0.10110D+00	0.55268D-01	0.27305D-01	0.48356D-03
	0.0	0.0	0.0	0.13126D+00	0.13645D-16	0.0	0.0	0.0	0.96140D-01
Y_{O_2}	0.20808D-02	-0.75041D-01	-0.46224D-01	-0.26734D-01	-0.73987D-01	0.49584D-01	0.41738D-01	0.99090D-01	0.64770D-03
	0.0	0.0	0.0	0.57246D-16	0.13126D+00	0.0	0.0	0.0	-0.13150D+00
Z_{O_2}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.13419D+00	-0.59865D-01	-0.29901D-01	0.0	0.0	0.13126D+00	-0.12795D+00	0.52861D-01	0.0

REFERENCES

1 - J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, et R.B.Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York(1954).

2 - G.E.Ewing, Ann.Rev.Phys.Chem.,27,553(1976).

3 - A.D.Buckingham et B.D.Utling, Ann.Rev.Phys.Chem.,21,287(1970)

4 - J.P.Toennies, W.Welz, et G.Wolf, J.Chem.Phys.,71,614(1979).

5 - C.E.Klots, Intern. Journal Radiation Physics and Chemistry, (sous presse).

6 - a) H.M.Audibert, C.Joffrin, et J.Ducuing, Chem.Phys.Lett. 25,158(1974).
b) R.A.Lucht et T.A.Cool, J.Chem.Phys.,63,3962(1975).

7 - a) J.Tusa, M.Sulkes, et S.A.Rice, J.Chem.Phys.,70,3136 (1979).
b) G.M.McClelland, K.L.Saenger, J.J.Valentine, et D.R.Herschbach, J.Phys.Chem.,83,947(1979).
c) T.D.Russell, B.H.DeKoven, J.A.Blazy, et D.H.Levy, J.Chem.Phys. ,72,3001(1980).
d) C.Jouvet, M.Sulkes, et S.A.Rice, Chem.Phys.Lett. 84,241(1981).
e) J.Tusa, M.Sulkes, S.A.Rice, et C.Jouvet, J.Chem.Phys. (sous presse).

8 - a) C.C.Bouchiat, M.A.Bouchiat, et L.C.L.Pottier, Phys. Rev.,181,144(1969).
b) M.A.Bouchiat, J.Brossel, et L.C.L.Pottier, J.Chem.Phys. 56,3703(1972).

9 - J.H.Calo, Geophys.Res.Lett.,7,289(1980).

10 - J.Goodman, et L.E.Brus, J.Chem.Phys., 67,4858(1977).

11 - B.I.Stepanov, Nature,157,808(1946).

12 - a) C.A.Coulson, et G.N.Robertson, Proc.Roy.Soc.,A337, 167(1974).
b) C.A.Coulson, et G.N.Robertson, Proc.Roy.Soc.,A342, 289(1975).
c) G.N.Robertson, J.Chem.Soc.Far.Trans.,72,1153(1976).

13 - G.E.Ewing, J.Chem.Phys.,72,2096(1980).

14 - A.R.W.McKellar et H.L.Welsh, J.Chem.Phys.,55,595(1971).

15 - D.H.Levy, Ann.Rev.Phys.Chem.,31,(1980).

16 - B.J.Howard, MTP Int.Rev.Chem.Ser.,2,93(1975).

17 - D.H.Levy, dans Photoselective Chemistry, Adv.Chem.Phys. 47,323(1981).

18 - J.E.Kenny, D.V.Brumbaugh, et D.H.Levy, J.Chem.Phys. 71, 4757(1979).

19 - T.E.Gough, R.E.Miller, et G.Scoles, J.Chem.Phys.,69,1588 (1978).

20 - S.T.Ceyer, P.W.Tiedemann, B.H.Mahan, et Y.T.Lee, J.Chem. Phys.,70,14(1979).

21 - M.P.Casassa, D.S.Bomse, J.L.Beauchamp, et K.C.Janda, J.Chem.Phys.,72,6805(1980).

22 - J.M.Lisy, M.F.Vernon, H.Kwok, D.J.Krajnovich, Y.R.Shen, et Y.T.Lee, J.Chem.Phys. (sous presse).

23 - J.M.Lisy, M.F.Vernon, A.Tramer, H.Kwok, D.J.Krajnovich, Y.R.Shen, et Y.T.Lee, J.Phys.Chem.,85,3327(1981).

24 - Pour une mise au point voir: J.A.Beswick et J.Jortner; dans Photoselective Chemistry, Adv.Chem.Phys.,47,363(1981).

25 - J.A.Beswick et J.Jortner,Chem.Phys.Lett.,49,13(1977); J.Chem.Phys.,68,2277(1978); J.Chem.Phys.,69,512(1978); J.A.Beswick, G.Delgado-Barrio et J.Jortner, J.Chem.Phys. 70,3895(1979).

26 - J.A.Beswick et G.Delgado-Barrio, J.Chem.Phys.,73,3653(1980)

27 - J.A.Beswick et J.Jortner, J.Chem.Phys.,74,6425(1981).

28 - D.A.Morales et G.E.Ewing, Chem.Phys.,53,144(1980).

29 - a) C.Jouvet, Thèse de 3ème. cycle,Univ.Paris Sud(1980).
b) C.Jouvet et B.Soep, J.Chem.Phys.,75,1661(1981).

30 - L.Eno et G.G.Balint-Kurti, J.Chem.Phys.,71,1447(1979).

31 - a) J.E.Lu Valle et V.Schomaker, J.Am.Chem.Soc.,61,3520(1939).
b) K.Kuchitsu, T.Fukuyama et Y.Morino, J.Mol.Struct.1, 463(1968).

32 - A.R.H.Cole et H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc.,A200,10(1949).

33 - G.W.King, J.Chem.Soc.,5054(1957).

34 - a) J.R.Durig, C.C.Tong et Y.S.Li, J.Chem.Phys.,57,4425 (1972).
b) D.A.Ramsay et C.Zauli, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 35,79(1974).

35 - F.W.Birss, J.M.Brown, A.R.H.Cole, A.Lofthus, S.L.N.G. Krishnamachari, G.A.Osborne, J.Paldus, D.A.Ramsay et L.Watman, Can.J.Phys.,48,1230(1970).

36 - a) A.R.H.Cole, K.J.Cross et D.A.Ramsay, J.Phys.Chem.,80, 1221(1976).
b) D.M.Agar, E.J.Bair, F.W.Birss, P.Borrell, P.C.Chen, G.N.Currie, A.J.McHugh, B.J.Orr, D.A.Ramsay et J.Y. Roncin, Can.J.Phys.,49,323(1971).
c) R.EnglemanJr, D.A.Ramsay et P.G.Sutherland,(à publier).
d) F.W.Birss, D.B.Brand, A.R.H.Cole, R.EnglemanJr, A.A. Green, S.M.Japar, R.Nanes, B.L.Orr, D.A.Ramsay et J.Szyszka, Can.J.Phys.,55,390(1977).

37 - A.Luthy, Z.Physik.Chem.,107,285(1923).

38 - L.G.Anderson, C.S.Parmenter et H.M.Poland, Chem.Phys. 1,401(1973).

39 - J.R.Platt, J.Chem.Phys.,18,1168(1950); J.Opt.Soc.Am. 43,252(1953).

40 - J.C.D.Brand, Trans.Far.Soc.,50,431(1954).
A.R.H. Cole and J.R. Durig, J. Ram. Spectrosc. 4, 31 (1975).

41 - B.Soep et A.Tramer,Chem.Phys.Lett.,64,485(1979).

42 - W.Goetz, A.J.Mc Hugh et D.A.Ramsay, Can.J.Phys.,48, 1(1970).

43 - R.Jost, M.Lombardi, C.Michel et A.Tramer, Chem.Phys., 46,273(1980); 57,341 et 355 (1981).

44 - H.M. Ten Brink,Thèse Amsterdam(1979).

45 - C.Cossart-Magos, A.Frad et A.Tramer, Spectrochim. Acta 34A,195(1978).

46 - D.Levy, sous presse.

47 - R.Campargue, Thèse Paris (1970)

48 - H.M.Lin, M.Seaver, K.Y.Tang, A.E.W.Knight, et C.S.Parmenter, J.Chem.Phys., 70,5442(1979); 70, 5458 (1979)

49 - D.Secrest et W.Eastes, J.Chem.Phys.,56,2502(1972).

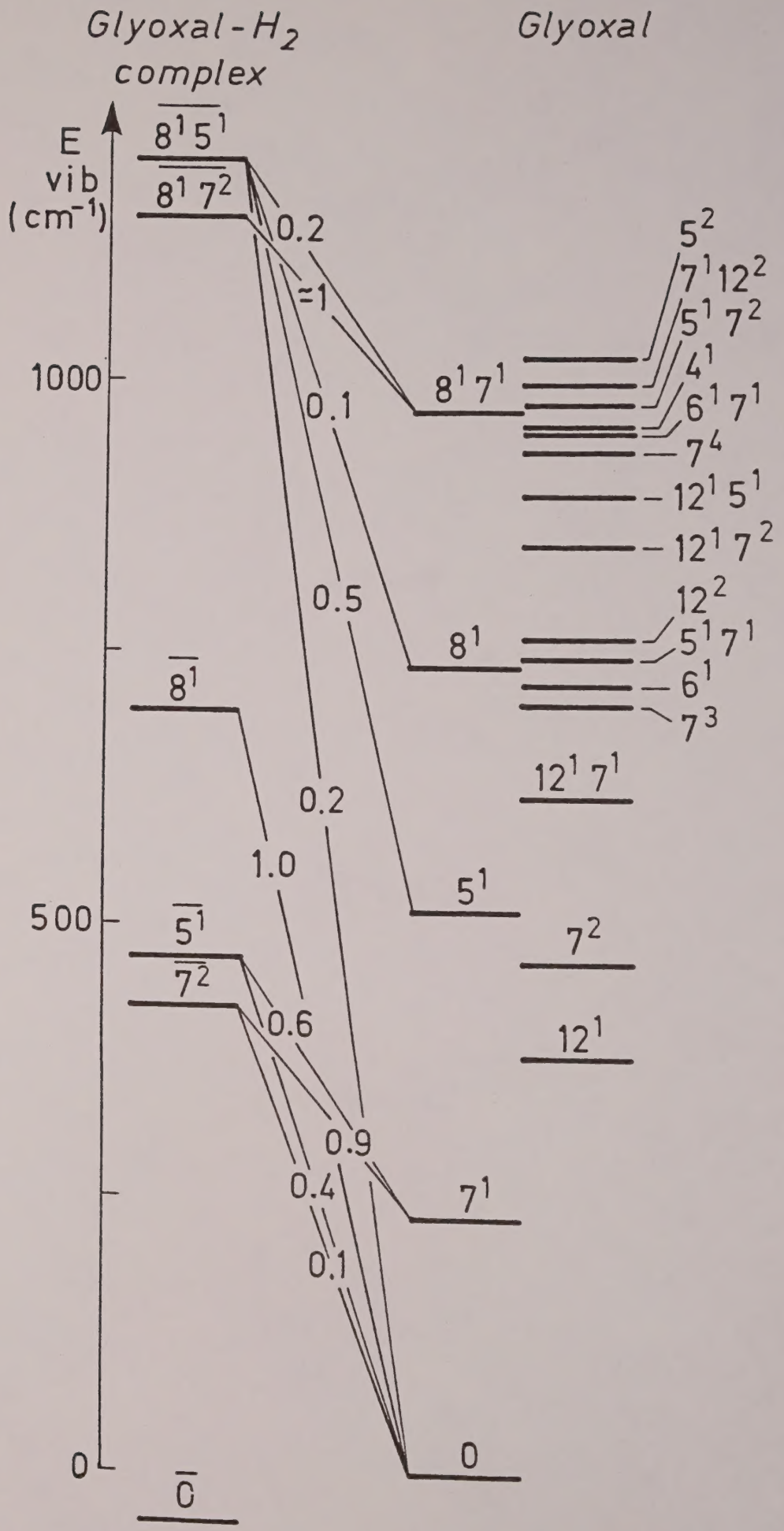
50 - J.L.Kinsey, J.Chem.Phys.,54,1206(1971).

51 - C.W.Bock, P.George, et M.Trachtman, J.Mol.Spect.,48,248(1979).

52 - a.E.Wilson, J.C.Decius, et P.Cross, MOLECULAR VIBRATIONS (MacGraw-Hill, New York,1955).
b.J.C. Decius, J. Chem. Phys., 16, 1025 (1948).

53 - De Leeuw - Thèse - Amsterdam (1981)

54 - C. Cossart-Magos, Spectrochim. Acta 34A, 415 (1978).


Glyoxal-H_2 complex
Glyoxal
E vib (cm^{-1})
1000
500
0
$\overline{8^1 5^1}$
$\overline{8^1 7^2}$
$\overline{8^1}$
$\overline{5^1}$
$\overline{7^2}$
$\overline{0}$
0.2
≈1
0.1
0.5
1.0
0.2
0.6
0.9
0.4
0.1
$8^1 7^1$
8^1
5^1
7^1
0
5^2
$7^1 12^2$
$5^1 7^2$
4^1
$6^1 7^1$
7^4
$12^1 5^1$
$12^1 7^2$
12^2
$5^1 7^1$
6^1
7^3
$12^1 7^1$
7^2
12^1